



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Mauriès Sébastien*
Le 18 décembre 2008

Titre :

Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés

JURY

M. ROSSO Président
A. DESCHAMPS Rapporteur
S. DENIS Rapporteur
M.H. MATHON Examineur
D. DELAGNES Examineur
P. LAMESLE Examineur

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés*
Unité de recherche : *Centre de Recherche Outillages, Matériaux et Procédés*
Directeur(s) de Thèse : *D. DELAGNES*
Rapporteurs : *S. DENIS et A. DESCHAMPS*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Recherche Outillages, Matériaux et Procédés (CROMeP) dirigé par Gérard BERNHART que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Tout d'abord, je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance envers Denis DELAGNES et Pascal LAMESLE, respectivement directeur et encadrant de thèse, pour m'avoir accompagné avec efficacité pendant mon travail de recherche. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité, leur soutien et pour toutes les connaissances qu'ils m'ont transmises.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur Mario ROSSO pour m'avoir fait l'honneur d'être le président du jury. J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Sabine DENIS et Monsieur Alexis DESCHAMPS pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs. Je remercie Madame Sabine DENIS pour m'avoir donné le goût de la recherche et pour ses cours de métallurgie que j'ai eu le plaisir de suivre lors de la MST Métallurgie. Cette formation m'a été précieuse au cours de cette thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Alexis DESCHAMPS pour m'avoir donné la possibilité de réaliser une expérience de diffusion de rayons X aux petits angles et pour sa disponibilité.

Cette thèse a pu se dérouler dans les meilleures conditions grâce à des collaborations fructueuses avec des interlocuteurs extérieurs au laboratoire. Je tiens donc à exprimer toute ma gratitude envers Marie-Hélène MATHON pour son accueil au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay, sa disponibilité et son aide précieuse. Je tiens également à remercier le CEMES pour m'avoir accueilli pour les travaux de microscopie électronique en transmission ainsi que le GPM de Rouen pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser des expériences de sonde atomique. Je tiens enfin à remercier André Grellier d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse. Je le remercie d'être à l'origine d'un sujet aussi prenant et intéressant.

Je souhaiterais remercier également mes collègues de bureau Masood et Guy pour m'avoir supporté, particulièrement lors des derniers de thèse. Je reconnais volontiers avoir beaucoup râlé et être insupportable (comme dirait Souleymane : « jamais content Séb »). Je remercie également Laura pour les nombreuses soirées que l'on a pu faire sur son balcon avec Julien, Anwar, Romuald entre autres. Je ne garderais que de très bons souvenirs de ces soirées. Je remercie également Anwar pour toutes les bonnes soirées et les discussions toujours intéressantes que l'on a pu avoir au Sullivan.

Je voudrais également remercier chaleureusement Esther et Cathy qui sont toujours prêtes à nous aider dans la jungle administrative. Merci pour votre disponibilité, votre bonne humeur et votre écoute. Je repense également à toutes les discussions (rugbyistiques et sur les relations humaines...) ainsi qu'aux franches rigolades que j'ai pu avoir avec toi Serge. Surtout ne changes pas, c'est comme cela que l'on t'apprécie.

Je voudrais remercier ma famille de m'avoir donné l'opportunité de réaliser de telles études. Malgré toutes les péripéties que nous avons rencontrées, nous y sommes arrivés et je vous dédie ce diplôme que j'ai obtenu en partie grâce à vous. Je souhaiterais enfin remercier mes amis Berrich et La Chèvre pour tous les bons moments passés ensemble.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	1
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I - PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	11
I – MATÉRIAUX ÉTUDIÉS	11
<i>I – 1 Compositions chimiques</i>	<i>11</i>
<i>I – 2 Traitements thermiques.....</i>	<i>12</i>
I – 2 - 1 Austénitisation	14
I – 2 – 2 Revenu	14
II – OUTILS DE CARACTÉRISATION DE LA PRÉCIPITATION SECONDAIRE	15
<i>II – 1 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>15</i>
<i>II – 2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET).....</i>	<i>17</i>
II – 2 - 1 Imagerie en MET	17
II – 2 - 2 Diffraction Electronique en Transmission (DET).....	18
II – 2 – 3 Préparation des échantillons	18
<i>II – 3 Caractérisation par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).....</i>	<i>19</i>
II – 3 - 1 Aspects théoriques de la DNPA	19
Diffusion nucléaire.....	20
Diffusion magnétique.....	21
II – 3 – 2 Principe de la DNPA	23
II – 3 - 3 Traitement des données.....	23
II – 3 - 4 Exploitation des résultats	27
II – 3 - 5 Nature chimique des précipités	28
II – 3 – 6 Fractions volumiques.....	29
<i>II – 4 La sonde atomique tomographique 3D</i>	<i>31</i>
II – 4 – 1 Principe.....	31

II – 4 – 2 Préparation des échantillons	32
II – 5 Synthèse	33
III – PLAN EXPÉRIMENTAL	34
CHAPITRE II - CARACTERISATION DE LA PRECIPITATION A L'ECHELLE NANOMETRIQUE.....	37
I – SÉQUENCE DE PRÉCIPITATION DANS LES ACIERS À 5% DE CHROME	38
I – 1 Précipitation au cours du recuit	38
I – 2 Précipitation lors de la trempe	38
I – 3 Précipitation au cours du revenu.....	40
I – 4 Influence des éléments d'alliages sur la précipitation	41
I – 4 - 1 Les éléments carburigènes.....	41
I – 4 – 2 Les éléments non carburigènes	42
I – 5 Synthèse.....	43
II – CARACTÉRISATION DE LA PRÉCIPITATION SECONDAIRE DANS LA NUANCE DE RÉFÉRENCE X38CrMoV5	44
II – 1 Etat trempé	44
II – 1 – 1 Observations de la précipitation par MET.....	44
II – 1 – 2 Analyse de la précipitation par DNPA	47
II – 1 – 3 Analyse de la précipitation par DRX.....	52
II – 1 – 4 Analyse de la précipitation par SAT.....	53
II – 1 – 5 Synthèse des résultats obtenus sur la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé	54
II – 2 Evolution de la précipitation au cours du revenu	55
II – 2 – 1 Analyse en SAT.....	55
II – 2 – 2 Analyse en DNPA	58
II – 2 – 2 – 1 Les premiers stades du revenu : 20°C – 400°C	60
II – 2 – 2 – 2 La précipitation des carbures secondaires : 400°C – 550°C.....	61
II – 2 – 2 – 3 Coalescence de la précipitation secondaire : T > 550°C	63
II – 2 – 3 Analyse par DRX.....	65
II – 2 – 4 Evolution de la dureté au cours du revenu	66
II – 3 Discussion et synthèse	68
III – INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGES SUR LA PRÉCIPITATION SECONDAIRE	72
III – 1 Influence du nickel	72
III – 1 – 1 Etat trempé air	72

III – 1 – 2 Etat revenu.....	74
III – 1 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu	78
<i>III – 2 Influence du molybdène.....</i>	<i>79</i>
III – 2 – 1 Etat trempé air	79
III – 2 – 2 Etat revenu.....	80
III – 2 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu	85
<i>III – 3 Influence du couplage nickel, molybdène et vanadium.....</i>	<i>86</i>
III – 3 – 1 Etat trempé air	86
III – 3 – 2 Etat revenu.....	88
III – 3 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu	91
<i>III – 4 Influence du cobalt.....</i>	<i>92</i>
III – 4 – 1 Etat trempé air	93
III – 4 – 2 Etat revenu.....	94
III – 4 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu	98
<i>III – 5 Synthèse de l'influence des éléments d'alliages.....</i>	<i>99</i>
IV – CONCLUSION.....	100

CHAPITRE III - SIMULATION DE LA SEQUENCE DE PRECIPITATION..... 103

I – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PRINCIPAUX MODÈLES DE SIMULATION DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION	104
<i>I – 1 Modélisation classique des différents stades de la précipitation.....</i>	<i>104</i>
I – 1 – 1 Théorie classique de la germination	104
I – 1 – 2 La croissance.....	105
I – 1 – 3 La coalescence	107
<i>I – 2 Modèle de Johnson - Mehl- Avrami.....</i>	<i>107</i>
<i>I – 3 Modèle de Kampmann – Wagner.....</i>	<i>107</i>
<i>I – 4 DICTRA.....</i>	<i>108</i>
II – MODÉLISATION DE LA PRÉCIPITATION AVEC MATCALC	110
<i>II – 1 Le traitement numérique de la croissance par MatCalc.....</i>	<i>111</i>
Energie libre totale du système	113
Dissipation de l'énergie de Gibbs	115
Principe thermodynamique d'Onsager.....	115
<i>II – 2 Simulation de la précipitation au cours du traitement thermique à l'aide de MatCalc.....</i>	<i>116</i>

II – 2 – 1 Mise en données des paramètres d'entrée du modèle.....	116
II – 2 – 1 – 1 Domaines de précipitation	117
Tailles de grains	117
Tailles de lattes martensitiques	118
Densité de dislocations.....	120
II – 2 – 1 – 2 Carbures susceptibles de précipiter	122
Carbures pris en compte.....	122
Carbures $M_{23}C_6$	122
Prise en compte des carbures primaires VC lors de l'austénitisation	123
Carbures M_3C à la composition paraéquilibre	123
Sites de germination.....	124
Energie d'interface carbure/matrice.....	124
III – SIMULATION DE LA PRÉCIPITATION AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE	127
III – 1 <i>Précipitation au cours du traitement thermique de la nuance référence</i> <i>X38CrMoV5</i>	127
III – 1 – 1 Paramètres d'entrée	127
III – 1 – 2 Résultats	129
Résultats de la simulation.....	129
Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement	133
III – 2 <i>Influence des éléments d'alliages sur la précipitation secondaire</i>	135
III – 2 – 1 Influence du nickel	135
Paramètres d'entrée	135
Résultats issus de la simulation.....	136
Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement	138
III – 2 – 2 Influence du molybdène	139
Paramètres d'entrée	139
Résultats issus de la simulation.....	140
Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement	142
III – 2 – 3 Influence du couplage nickel – molybdène – vanadium.....	143
Paramètres d'entrée	143
Résultats issus de la simulation.....	145
Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement	146
III – 2 – 4 Influence du cobalt	148
Paramètres d'entrée	148

Résultats issus de la simulation.....	149
Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement	150
<i>III – 3 Discussion</i>	151
IV – CONCLUSION SUR LA SIMULATION DE LA PRÉCIPITATION	153
CHAPITRE IV - APPLICATION DE LA MODELISATION A UNE CLASSE D'ACIERS EN DEVELOPPEMENT.....	155
I – P ROJET ANR AMARAGE : CONTEXTE DE L'ÉTUDE	156
II - MATÉRIAU ET TRAITEMENTS THERMIQUES	157
III – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	157
<i>III – 1 Etude de la précipitation par MET</i>	158
<i>III – 2 Etude de la précipitation par DNPA</i>	160
<i>III – 3 Etude de la précipitation par SAT</i>	161
<i>III – 4 Etude de la précipitation par DRX</i>	163
<i>III – 5 Mesures de dureté et interprétation</i>	163
<i>III – 6 Propriétés mécaniques</i>	164
<i>III – 7 Synthèse de la caractérisation de la précipitation</i>	165
IV – SIMULATION DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION	166
<i>IV – 1 Méthode d'ajustement des paramètres d'entrée</i>	166
<i>IV – 2 Paramètres d'entrée</i>	167
<i>IV – 3 Résultats issus de la simulation</i>	169
V - DISCUSSION	171
VI - CONCLUSION	173
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	175
Séquence de précipitation dans des aciers martensitiques à 5% de chrome	176
Influence des éléments d'alliages sur la séquence de précipitation	177
Simulation de la séquence de précipitation	177
Perspectives	178
BIBLIOGRAPHIE	181
ANNEXES.....	187

Introduction

La durée de vie en service des aciers pour travail à chaud est conditionnée par l'obtention de caractéristiques mécaniques à chaud et d'une résistance à l'usure élevées sans que la ténacité, indispensable pour limiter les risques de fissuration rapide, ne soit trop sacrifiée. Ces aciers doivent avoir également une résistance à la déformation suffisante lors des traitements thermiques, ainsi qu'une bonne tenue aux chocs thermiques, fréquents en service lors du forgeage par exemple. La plupart des aciers adaptés contenant des teneurs en éléments d'alliages relativement importantes, et notamment du chrome, ont une trempabilité élevée et répondent bien à cette exigence.

Les aciers martensitiques à 5% de chrome sont actuellement les alliages les plus employés dans les opérations de forgeage à chaud et de fonderie sous pression. Durant ces opérations, ils sont soumis à de fortes sollicitations thermomécaniques qui provoquent l'usure de ces matériaux et/ou la fissuration progressive. Afin d'éviter de trop nombreuses réparations voire même un remplacement trop fréquent de ces outils, il est nécessaire d'augmenter leur durée de vie.

Cette problématique a été étudiée en plusieurs étapes au Centre de Recherche Outillage Matériaux et Procédés (CROMeP) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. Une première partie de cette étude a consisté à étudier le comportement mécanique de ces aciers à une température proche de la température maximale d'utilisation (550°C). Delagnes [1] a étudié le comportement en fatigue et en température des aciers X38CrMoV5 (AISI H11) où il mit en évidence un adoucissement cyclique (diminution de l'amplitude de contrainte en déformation totale imposée) important de ces matériaux dans le domaine des faibles durées de vie (figure 1). Cette observation a été reliée au fait qu'une sollicitation oligocyclique induit une coalescence des carbures, ainsi qu'un réarrangement des dislocations issues du traitement de trempe [2]. En effet, le nombre de précipités par unité de volume diminue, réduisant ainsi le nombre d'obstacles aux mouvements des dislocations, provoquant ainsi l'adoucissement.

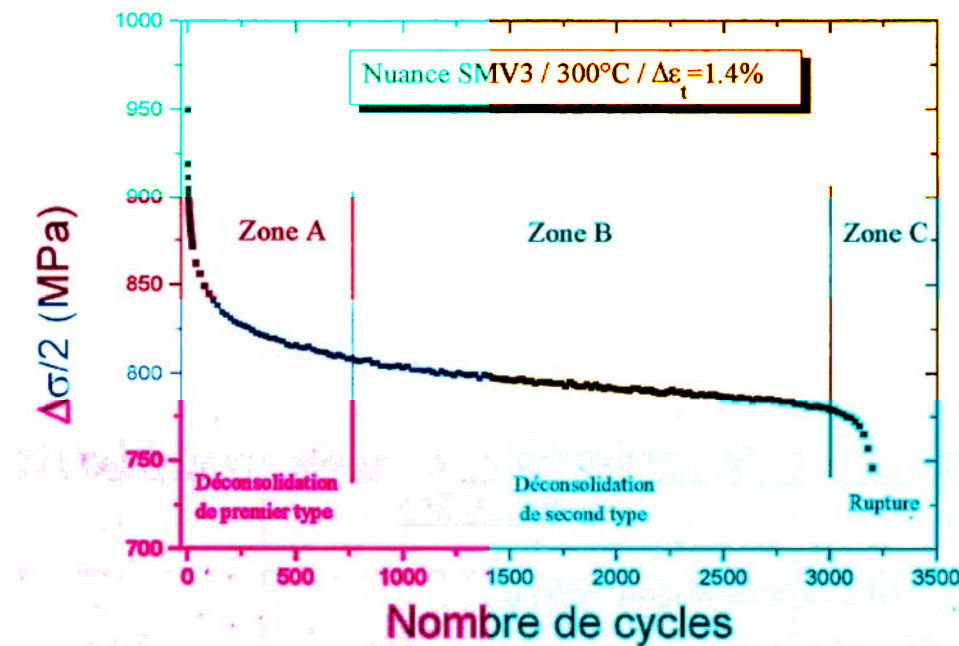


Figure 1 : Comportement cyclique d'un acier à outils à 5% de chrome [1].

Dans le but d'optimiser de nouvelles nuances d'aciers plus compétitives dérivées de la nuance X38CrMoV5, Michaud [3] a étudié l'influence d'éléments d'alliages carburigènes (molybdène, vanadium...) et non carburigènes (nickel, cobalt....) sur la précipitation secondaire qui se forme au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Les principaux résultats obtenus sont [3] :

- Le vanadium et le molybdène augmentent la durée de vie dans le domaine de l'endurance car ils modifient l'état de la précipitation secondaire.
- Le nickel diminue la durée de vie car il accélère la coalescence des carbures secondaires.
- Les essais mécaniques ont fait apparaître une saturation de la dureté à 20°C et de la limite élastique à 550°C avec l'augmentation de la fraction volumique des précipités de taille nanométrique.

Ces études ont été consacrées principalement à la précipitation mise en jeu au-delà du pic de durcissement secondaire, et seul le stade de coalescence a été considéré. Cependant, les mécanismes de formation des carbures secondaires aux premiers stades du revenu ne sont pas établis. En effet, les conditions thermodynamiques et cinétiques favorisant la germination et croissance de carbures spéciaux (carbone associé à au moins un élément d'alliage) dans la martensite sont particulièrement importantes. Une étude a alors été engagée afin de comprendre les mécanismes de précipitation des carbures secondaires au cours du premier revenu de la

nuance X38CrMoV5. De plus, les conditions pour modifier les mécanismes mis en évidence sur la nuance X38CrMoV5 ont été évaluées en étudiant l'influence d'éléments d'alliages tels que le nickel, le molybdène, le vanadium et le cobalt. La microstructure de chaque nuance a été caractérisée suivant plusieurs techniques expérimentales comme la microscopie électronique en transmission (MET), la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), la diffraction des rayons X (DRX) et la sonde atomique tomographique (SAT). Dans le même temps, des simulations de la précipitation au cours du traitement thermique de chaque nuance ont été réalisées à l'aide du logiciel MatCalc, développé par une équipe de chercheurs de l'Université de Graz.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les différentes nuances d'aciers martensitiques étudiées ainsi que les traitements thermiques réalisés. De plus, les techniques expérimentales, qui ont permis de mettre en évidence les évolutions des carbures au cours du traitement thermique des aciers étudiés, y sont également détaillées.

Après avoir réalisé un état de l'art sur la précipitation secondaire dans les aciers à outils à 5% de chrome, le deuxième chapitre présente la caractérisation de la précipitation à l'échelle nanométrique. Les mécanismes de formation de la précipitation secondaire au cours du traitement thermique de la nuance référence X38CrMoV5 sont discutés. Enfin, le rôle des éléments d'alliages sur ces mécanismes de précipitation est également étudié.

Afin de comprendre les mécanismes de précipitation des carbures secondaires en évitant de nombreux et coûteux essais expérimentaux, l'utilisation et le développement d'outils de simulation thermodynamique et cinétique deviennent de première importance. Cet aspect est présenté au cours du troisième chapitre. Les modèles couramment utilisés lors de la simulation de la précipitation sont présentés. Cependant, ces modèles présentent des limitations qui ne permettent pas de traiter la précipitation dans des systèmes multiconstitués. C'est pourquoi, un nouveau modèle, implémenté dans MatCalc et basé sur deux hypothèses fortes (composition moyenne autour du précipité et principe thermodynamique d'Onsager), a été utilisé au cours de cette étude. Une méthode d'ajustement des paramètres d'entrée du modèle a été utilisée en comparant les tailles expérimentales des précipités à celles données par la simulation. La méthode utilisée ainsi que les écarts expérience/simulation sont discutés.

Le quatrième chapitre propose d'appliquer le modèle ainsi que la méthode d'ajustement sur un acier de composition relativement différente. Le matériau ainsi que le traitement thermique réalisé sont présentés. Une discussion sur les écarts observés est réalisée afin de justifier l'usage d'une telle méthode et de définir les limites de la modélisation.

Chapitre I - Programme expérimental

L'étude de la précipitation secondaire à l'échelle nanométrique nécessite l'emploi de techniques de pointes complémentaires. En effet, les carbures de taille nanométrique qui se forment au cours du revenu au-delà de 450°C sont en partie responsables de la bonne tenue mécanique aux températures de service des aciers martensitiques à 5% de chrome.

Dans la première section de ce chapitre seront présentées les différentes nuances d'aciers à outils étudiées ainsi que les traitements thermiques réalisés.

La deuxième section sera consacrée à la présentation des techniques expérimentales qui ont permis de caractériser les évolutions des éléments microstructuraux au cours des différents traitements thermiques. Les techniques expérimentales ont été utilisées pour définir la séquence de précipitation à l'échelle nanométrique au cours du traitement thermique de revenu des nuances d'aciers étudiées ainsi que l'influence des éléments d'alliages sur la séquence de précipitation. Le but de cette section est de mettre en évidence la pertinence et la complémentarité des techniques expérimentales utilisées.

La dernière section de ce chapitre sera consacrée à la présentation du plan expérimental établi pour étudier l'évolution de la précipitation secondaire au cours du traitement thermique d'aciers à outils à 5% de chrome.

I – Matériaux étudiés

I – 1 Compositions chimiques

L'étude porte sur plusieurs nuances dérivées de l'acier à outils pour travail à chaud X38CrMoV5 (AISI H11). Les compositions chimiques de chaque nuance sont présentées tableau I.1. Toutes les nuances ont été élaborées par la société Aubert & Duval.

Les nuances étudiées peuvent se diviser en deux groupes : les nuances industrielles et les nuances expérimentales. Les nuances industrielles sont des nuances d'aciers déjà commercialisées par Aubert & Duval :

- La nuance industrielle ADC3 (X38CrMoV5), déjà étudiée lors de travaux précédents, tant du point de vue mécanique [1] que du point de vue microstructural [2, 3], est la nuance référence de cette étude.
- La nuance ES2441 a été développée suite aux travaux de thèse de Michaud réalisée à l'ENSTIMAC [3] afin d'améliorer la compétitivité de la nuance X38CrMoV5. Cette nuance sera appelée NiMoV dans la suite de l'étude, afin de rappeler que l'influence du couplage nickel, molybdène et vanadium sur la précipitation est étudiée à l'aide de cette nuance.

Les nuances expérimentales sont des nuances élaborées pour l'étude présentée ici. Les compositions chimiques ont été modifiées par rapport à la nuance de référence X38CrMoV5, de manière à ne faire varier la teneur que d'un seul élément.

Nuances		C	Cr	Mo	V	Ni	Co	Si	Mn
Industrielles	ADC3 (X38CrMoV5)	0.35	5.11	1.21	0.47	0.06	-	0.28	0.35
	ES2441 (NiMoV)	0.35	5.03	1.83	0.72	1.67	-	0.27	0.45
Expérimentales	NiNi	0.35	5.27	1.23	0.47	2,93	-	0.28	0.35
	Mo	0.33	5,1	1.83	0.46	0.09	-	0.28	0.36
	Co	0.35	5.24	1.23	0.47	0.07	2,72	0.27	0.35

Tableau I.1 : Composition chimique en pourcentage massique des nuances étudiées.

I – 2 Traitements thermiques

Afin de comprendre le rôle de chaque revenu sur la précipitation secondaire, deux séries d'échantillons ont été proposées :

- Tout d'abord, des échantillons ont subi une austénitisation de 0.5h, suivie d'une trempe à l'air, puis d'un revenu de 2h dans une gamme de température variant de 200°C à 550°C. Cette dernière est la température habituellement choisie pour le premier revenu de ce type d'acier car elle correspond au pic de durcissement secondaire (figure I.1).

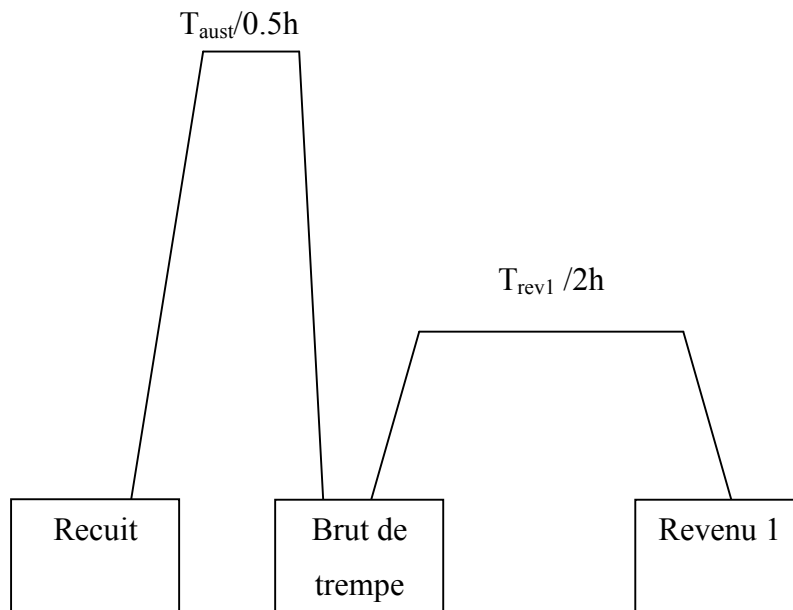


Figure I.1 : Traitements thermiques partiels réalisés sur les nuances étudiées.

- Puis, une deuxième série d'échantillons a subi une austénitisation de 0.5h, suivie d'une trempe à l'air, puis d'un revenu à 550°C pendant 2h suivi d'un second revenu à une température supérieure à 550°C pendant 2h (figure I.2). Il s'agit du traitement « industriel » (dureté adaptée au souhait du client) avec un second revenu au-delà de la température correspondant au pic de durcissement secondaire.

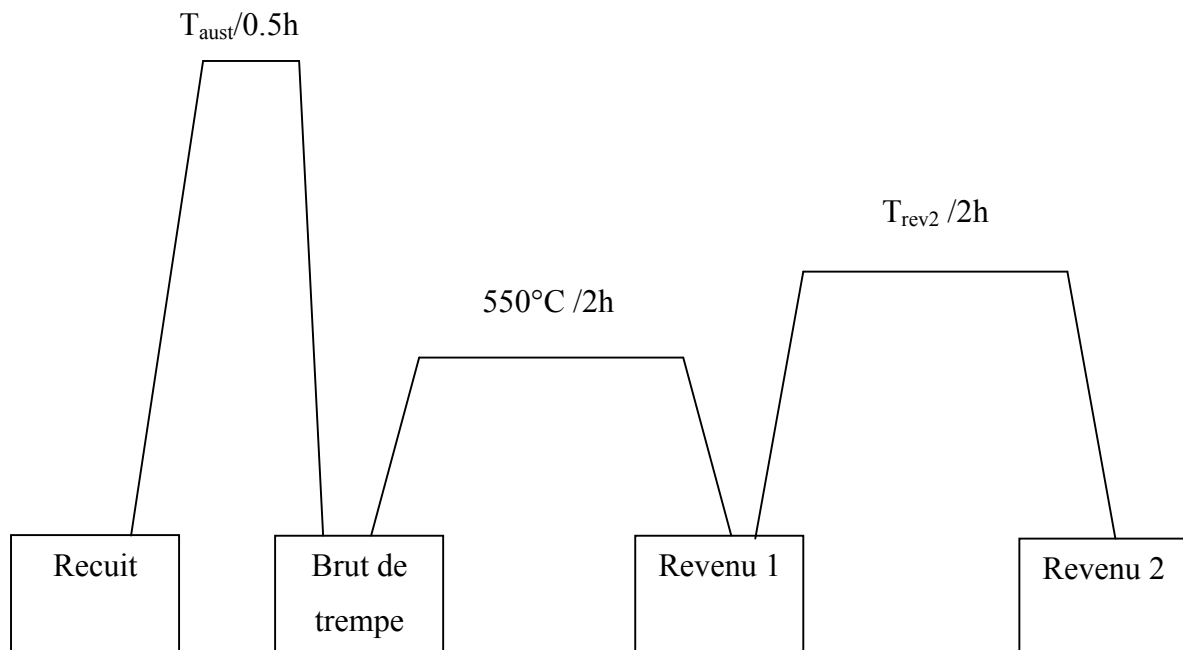


Figure I.2 : Traitements thermiques complets réalisés sur les nuances étudiées.

I – 2 - 1 Austénitisation

Afin de mieux appréhender l'influence des éléments d'alliages sur la précipitation secondaire au cours du revenu, il est important que la quantité de carbone en solution solide après trempe, donc disponible pour la précipitation secondaire, soit la même pour chaque nuance. Au cours de l'austénitisation, les carbures de type MC vont jouer un rôle majeur en bloquant le grossissement de grains [4, 5]. Le contrôle de la quantité de ce carbure après trempe est de première importance. De ce fait, il a été décidé de calculer les températures d'austénitisation à l'aide du logiciel ThermoCalc [6] afin d'obtenir après trempe la même quantité de carbures VC non dissous lors de l'austénitisation, et donc la même quantité de carbone disponible pour chaque nuance. Le détail des calculs des températures optimales d'austénitisation est présenté référence [3].

I – 2 – 2 Revenu

Le tableau I.2 présente les traitements thermiques appliqués sur les nuances étudiées. La première série de traitements réalisés entre 200°C et 550°C permet de mettre en évidence les mécanismes de formation de la précipitation secondaire responsable du durcissement secondaire. La deuxième série de traitements réalisés au-delà de la température du pic de durcissement secondaire de l'acier X38CrMoV5 (550°C) permet de mettre en évidence les stades de croissance et de coalescence de la précipitation secondaire au-delà de ce pic.

Nuances	T _{aust} (°C)	Première série	Deuxième série	
		T _{rev1} (°C)	T _{rev1} (°C)	T _{rev2} (°C)
X38CrMoV5	980	$\Delta T \text{ } ^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C} \text{ de } 200^\circ\text{C} \text{ à } 550^\circ\text{C}$	550°C	595
	980		550°C	605
NiMoV	1030		550°C	610
NiNi	1000		550°C	587
Mo	1005		550°C	610
Co	1000		550°C	605

Tableau I.2 : Traitements thermiques appliqués sur chaque nuance du plan expérimental.

II – Outils de caractérisation de la précipitation secondaire

II – 1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X ont la propriété d'interagir avec la matière, et plus particulièrement avec les phases cristallines. Cette interaction permet, entre autre, d'effectuer des analyses cristallographiques et donc de déterminer la nature des phases qui composent un mélange de poudres.

Lorsque la condition de diffraction définie par Bragg est satisfaite : $2d_{hkl}\sin \theta = n\lambda$, un seul des deux paramètres θ et λ peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable va définir deux types de méthodes de diffraction des rayons X :

- La méthode de Laue : θ fixé, λ variable.
- La méthode du cristal tournant et méthode des poudres : λ fixé et θ variable.

La méthode des poudres a été utilisée au cours de cette étude. Elle est basée sur la mesure de l'intensité diffractée par un échantillon en fonction de l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Après un balayage angulaire en 2θ , un ensemble de raies de diffraction est observé, chaque raie étant caractéristique d'un plan cristallographique de l'espèce diffractante. L'appareil utilisé pour effectuer cette analyse est un diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO à porte-échantillon tournant. Il est équipé d'une anticathode en cuivre, d'un monochromateur pour s'affranchir de la fluorescence du fer et d'un détecteur ponctuel. La figure I.3 schématise la configuration utilisée pour caractériser la poudre de carbures.

Les différentes tentatives de caractérisation des carbures dans un échantillon massif par DRX classique n'ont pas donné de résultats exploitables. La faible fraction volumique de ces carbures est le facteur principal qui rend impossible l'utilisation de cette technique, que ce soit en réflexion ou en transmission. De plus, certains pics de diffraction intenses dus aux carbures sont positionnés aux environs des pics de la matrice. De ce fait, une méthode d'extraction des carbures sous forme de poudre a été développée au sein du laboratoire à partir des travaux antérieurs de Kim et al. [7].

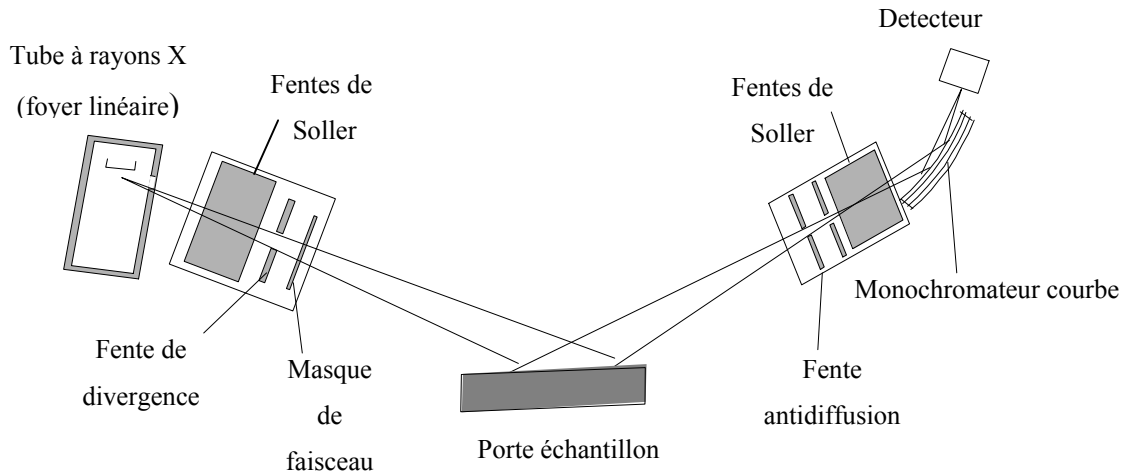


Figure I.3 : Configuration expérimentale utilisée.

Les carbures sont extraits par dissolution électrochimique de la matrice (figure I.4). L'électrolyte est une solution aqueuse contenant 150 g/l de citrate de sodium, 12 g/l de bromure de potassium et 300 g/l d'acide citrique [7]. Pendant la dissolution, une densité de courant de 200 mA/cm^2 est appliquée. Le substrat récupéré est mis dans une solution d'acide phosphorique (2 volumes d'acide pour un volume d'eau) afin de dissoudre les éléments métalliques sans attaque chimique des carbures [7]. Pendant la dissolution, des bulles de gaz (H_2) émanent du mélange. L'arrêt de l'émanation des bulles signifie que la dissolution complète des constituants métalliques est atteinte. Après plusieurs cycles de filtrage et rinçage à l'eau distillée et au méthanol, les carbures sont récupérés sous forme de poudre. Après le séchage, ils sont pesés afin d'évaluer leur fraction massique. La poudre est ensuite analysée par DRX. Les pics de diffraction sont ensuite analysés de manière à en déduire qualitativement la nature des phases en présence (comparaison avec les fiches JCPDS).

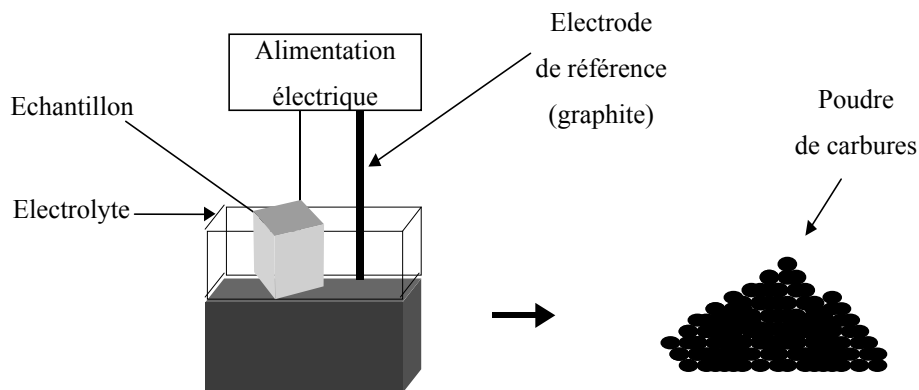


Figure I.4 : Montage expérimental d'extraction des poudres de carbures.

II – 2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer des échantillons avec différents types d'imagerie, à des échelles pouvant différer de plusieurs ordres de grandeurs. Les échelles atteintes par cette technique permettent de caractériser la précipitation durcissante dont la taille n'excède pas quelques dizaines de nanomètres.

II – 2 - 1 Imagerie en MET

Toutes les observations par MET ont été réalisées sur un microscope du CEMES-CNRS à Toulouse (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales) de type JEOL 2010 sous une tension accélératrice de 200 KV.

Dans le cas d'un matériau cristallin, l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la matière conduit à la formation de plusieurs faisceaux diffractés. Ces faisceaux sont focalisés par la lentille objectif du microscope pour former un cliché de diffraction dans son plan focal image. Ce cliché de diffraction est fonction de l'orientation cristallographique locale de la microstructure. Une image contrastée est obtenue en sélectionnant un des faisceaux du cliché de diffraction grâce au diaphragme de contraste, situé dans le plan focal image. A l'aide de ce diaphragme, il est possible de sélectionner le faisceau transmis ou un faisceau diffracté. Lorsque le faisceau transmis est sélectionné, les informations contenues dans celui-ci apparaissent en clair sur l'image alors que les informations contenues dans les faisceaux diffractés apparaissent en sombre. Dans ce cas, le mode d'imagerie est appelé champ clair, c'est le mode d'imagerie "classique" (figure I.5). Maintenant, dans le cas où le faisceau diffracté est sélectionné, par exemple celui correspondant aux précipités, ceux-ci apparaîtront en clair alors que le reste de l'image restera sombre. Ce mode d'imagerie est appelée champ sombre (figure I.5).

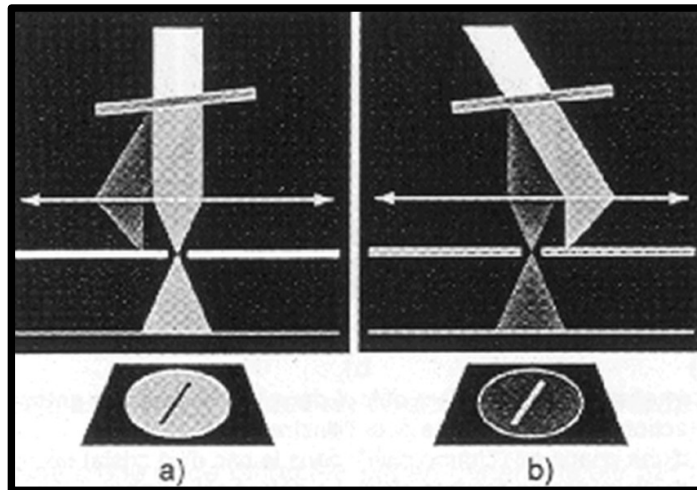


Figure I.5 : Formation de l'image d'un défaut. (a) en champ clair, (b) en champ sombre.

II – 2 - 2 Diffraction Electronique en Transmission (DET)

La diffraction électronique est basée sur le principe de l'onde associée, énoncé par De Broglie en 1924. L'avantage de cette technique est que la gamme d'énergie du rayonnement électronique utilisable pour l'étude des matériaux est beaucoup plus large que celle des rayons X. L'information contenue dans un cliché de diffraction dépend à la fois de l'objet observé, mais également de la géométrie du faisceau incident. Les principaux modes de diffraction utilisables sont :

- La diffraction en faisceau parallèle, ou diffraction en aire sélectionnée, où la zone diffractante est limitée par un diaphragme de sélection d'aire. C'est le mode généralement utilisé sur les échantillons minces.
- La microdiffraction, variante du mode précédent qui permet, à l'aide d'un faisceau incident très fin, d'obtenir des diagrammes de diffraction à partir d'objets de tailles nanométriques.
- La diffraction en faisceau convergent, qui permet d'étudier plus finement des régions homogènes.

II – 2 – 3 Préparation des échantillons

Les échantillons destinés à l'observation par MET doivent être suffisamment minces afin d'être transparents aux électrons, mais doivent conserver leur intégrité pour être représentatifs du matériau massif. Pour cela, un soin tout particulier doit être apporté à la préparation, étape qui cautionne la qualité de l'observation. Ainsi, les lames minces sont des échantillons extrêmement fins (quelques dizaines de microns) directement observables au MET.

Tout d'abord, la lame mince est prélevée par électroérosion dans un cube de 8 cm³. Une épaisseur de 50 µm est atteinte par polissage mécanique. La dernière étape qui consiste à amincir de manière extrême le centre de la lame est réalisée par polissage électrochimique. L'amincissement est alors localisé et le diamètre de la zone amincie (trou + parties minces transparentes aux électrons) est compris entre 100 et 500 µm. L'opération est réalisée avec un appareil de type TENUPO dans les conditions suivantes :

- Electrolyte A2 (éthanol, 2-Butoxyethanol, acide Perchlorique 60%).
- Bain maintenu à une température de -10°C.
- Intensité appliquée à la cellule de 500 mA.

Les différentes étapes de la préparation sont schématisées sur la figure I.6 :

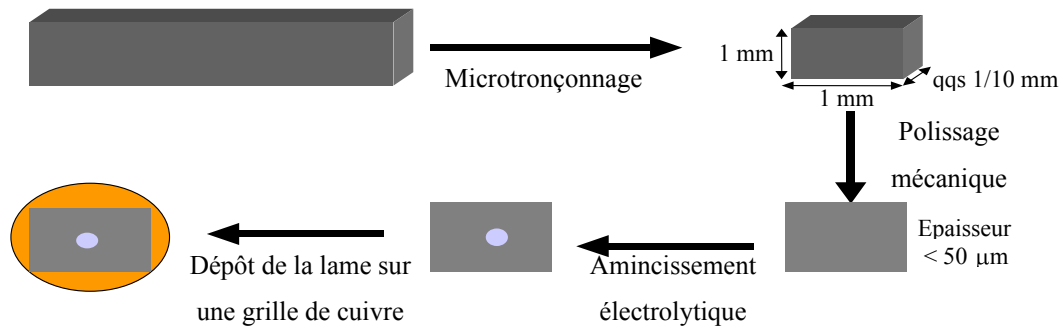


Figure I.6 : Représentation schématique de la méthode de préparation des lames minces [2].

II – 3 Caractérisation par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Cette technique permet d'avoir accès à la fraction volumique ainsi qu'au rayon moyen des précipités tout en s'affranchissant des hétérogénéités du matériau [8].

II – 3 - 1 Aspects théoriques de la DNPA

La DNPA consiste à envoyer un faisceau monochromatique et collimaté de neutrons sur un échantillon et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un domaine de petite ouverture (environ 5°). La direction de diffusion est caractérisée par le vecteur de diffusion q défini par l'équation (I.1) :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

Avec λ la longueur d'onde et 2θ l'angle de diffusion.

La diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions distinctes liées aux caractéristiques du neutron :

- Une interaction nucléaire entre le neutron et le noyau des atomes. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b appelé longueur de diffusion. Ce paramètre varie d'un élément à l'autre mais le caractère quasi-ponctuel de l'interaction le rend indépendant du vecteur de diffusion q .
- Une interaction magnétique entre le moment magnétique du neutron et celui de l'atome qui dépend du spin des électrons des couches non totalement remplies. Du fait de la nature électronique de cette interaction, elle se traduit par un facteur de forme magnétique variant en fonction de q (comme aux rayons X), à la différence des longueurs de diffusion nucléaire.

Les aciers étudiés étant constitués d'une matrice ferromagnétique, les deux contributions (nucléaire et magnétique) sont observées pour la matrice. La majorité des précipités (mis à part les carbures de fer qui sont magnétiques) ne contribuent qu'à l'interaction nucléaire.

Diffusion nucléaire

La section efficace de diffusion différentielle exprime la probabilité qu'un neutron incident soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$. Dans un système cristallin composé de N atomes de longueur de diffusion b_i et de position r_i , la section efficace $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ s'écrit [8] :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left| \sum_N b_i e^{iqr_i} \right|^2 \quad (I.2)$$

Cette section efficace différentielle est la somme de deux contributions :

- Une contribution incohérente liée à la présence d'isotopes ou de spins nucléaires non nuls.
- Une contribution cohérente qui est seulement fonction de la longueur de diffusion moyenne de tous les isotopes et de tous les spins de l'espèce considérée.

Dans le cas de la diffusion aux petits angles, la section efficace de diffusion nucléaire des précipités s'écrit :

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_N = \left| \int_V \Delta\rho_{Nuc} e^{iqr} dV \right|^2 \quad (I.3)$$

Avec $\Delta\rho_{Nuc}$ le contraste nucléaire défini par :

$$\Delta\rho_{Nuc} = \frac{b_{Nuc}^p}{V_{at}^p} - \frac{b_{Nuc}^a}{V_{at}^a} \quad (I.4)$$

Où b_{Nuc}^p et b_{Nuc}^a sont respectivement les longueurs de diffusion nucléaire du précipité et de la matrice, et V_{at}^p et V_{at}^a leurs volumes atomiques respectifs.

En considérant une solution diluée de sphères de rayon identique R_0 , ce système peut être représenté par la diffusion d'une seule sphère de rayon R_0 dans un volume V :

$$I = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{Nuc} = (\Delta\rho_{Nuc})^2 V^2 F^2(q, r) \quad (I.5)$$

$$\text{Avec } F(q, r) = \left[3 * \frac{\sin qR_0 - qR_0 \cos qR_0}{(qR_0)^3} \right]^2 \quad (I.6)$$

Où $F(q, r)$ est le facteur de forme pour une sphère.

Pour une distribution de particules sphériques de différentes tailles, l'intensité diffusée devient :

$$I = \int_0^\infty \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{Nuc} (q, R) h(R) dr \quad (I.7)$$

Avec $h(R)$ la fonction de distribution des particules.

Diffusion magnétique

La matrice étant ferromagnétique, il y a donc une interaction entre le spin du neutron et le moment magnétique des atomes. Cette interaction dépend alors de l'angle avec le vecteur de diffusion q .

Elle est définie par une longueur de diffusion p_α :

$$p_\alpha = \frac{\gamma}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} f(\vec{q}) \vec{\mu}_{\text{perp}} \quad (\text{I.8})$$

Avec α l'angle entre le moment magnétique atomique μ et le vecteur de diffusion q , γ le moment magnétique du neutron, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2}$ représente le rayon classique de l'électron [8, 9] et μ_{perp} la projection du moment magnétique du neutron sur la perpendiculaire au vecteur de diffusion (figure I.7), $f(\vec{q})$ le facteur de forme magnétique (plus exactement la transformée de Fourier de la densité de spin de l'atome [9]).

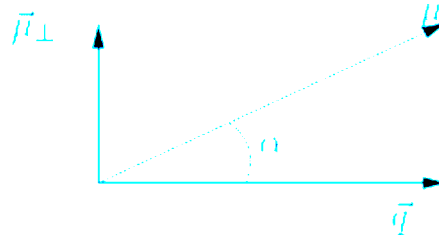


Figure I.7 : Représentation du moment magnétique μ .

En l'absence de champ magnétique extérieur, la diffusion magnétique sera isotrope. Par contre, si on applique un champ magnétique suffisamment fort pour orienter tous les moments magnétiques dans la même direction, l'angle α est alors fixé et il est possible de séparer les contributions nucléaires et magnétiques.

L'intensité totale diffusée par N_p particules s'écrit alors :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \sum_{p=1}^{N_p} \left| \int_{V_p} (\Delta\rho_{\text{Nucl}} + \Delta\rho_{\text{Mag}} \sin \alpha) e^{iqr} dV \right|^2 \quad (\text{I.9})$$

Pour des neutrons non polarisés, on sépare les sections efficaces nucléaire et magnétique :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \sum_{p=1}^{N_p} \left\{ \left| \int_{V_p} \Delta\rho_{\text{Nucl}} e^{iqr} dV \right|^2 + \left| \int_{V_p} \Delta\rho_{\text{Mag}} \sin \alpha e^{iqr} dV \right|^2 \right\} \quad (\text{I.10})$$

Lorsque le vecteur de diffusion \vec{q} est quasi-parallèle au champ magnétique appliqué

($\alpha = 0$), la contribution magnétique est nulle alors qu'elle est maximale dans la direction perpendiculaire. Une détermination indépendante de la section efficace de diffusion totale dans ces directions particulières permet donc de séparer les deux contributions nucléaire et magnétique.

II – 3 – 2 Principe de la DNPA

Un échantillon est placé sur le trajet d'un faisceau de neutrons collimaté comme le présente la figure I.8:

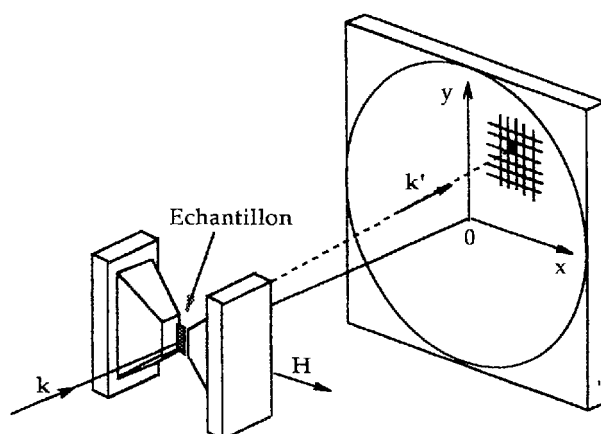


Figure I.8 : Schéma de principe d'une expérience de DNPA.

Un faisceau de neutrons diffusé issu de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau de neutrons incident est obtenu. L'échantillon est placé au sein d'un champ magnétique saturant afin de séparer les interactions nucléaires et magnétiques.

II – 3 - 3 Traitement des données

Les multidétecteurs sont des compteurs à fils à deux dimensions remplis de BF_3 dont les dimensions diffèrent suivant les installations utilisées : $64 \times 64 \text{ cm}^2$ pour PAXE et $128 \times 128 \text{ cm}^2$ pour PAXY, les deux équipements du LLB utilisés dans le cadre de cette étude. Ces détecteurs sont constitués de cellules de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Pour les longueurs d'onde utilisées (0,6nm et 0,9nm), les distances entre l'échantillon et le détecteur respectivement de 2m et 5m permettent de couvrir une large gamme de valeurs de vecteur d'onde q allant de 0,1 à $1,6 \text{ nm}^{-1}$. La durée des acquisitions des spectres est d'environ 1h30 par échantillon.

Les données brutes correspondent au nombre d'impulsions reçues par chaque cellule du détecteur rapporté au nombre de neutrons incidents. Les cellules sont repérées par leur couple (x,y) auquel correspond un vecteur de diffusion q . Le premier travail consiste à regrouper les cellules en fonction de l'angle de diffusion θ ou de q . Dans le cas de spectres anisotropes (cas de l'étude), le regroupement peut être effectué sur une partie seulement des cellules appartenant à des secteurs angulaires précis. Afin de séparer la contribution magnétique tout en gardant une bonne statistique, un premier regroupement a été fait suivant la direction parallèle au champ magnétique et un autre suivant la direction perpendiculaire, sur des secteurs angulaires d'environ 20° . La figure I.9 illustre un exemple de spectre obtenu lors des expériences effectuées par DNPA.

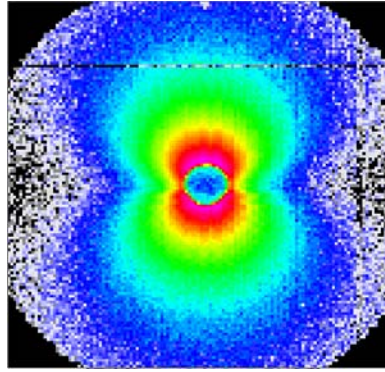


Figure I.9 : Spectre brut obtenu en DNPA en présence d'un champ magnétique saturant.

Le signal mesuré comprend la contribution du porte-échantillon, toutes les contributions cohérentes et incohérentes, affectées d'un coefficient $c(\lambda)$ propre à l'appareillage et aux conditions expérimentales. Deux exemples de courbe brute (I_{brute} en fonction de q) sont présentés en annexe A.

L'intensité mesurée peut être écrite de la manière suivante :

$$I_{\text{mes}} = C(\lambda) \text{Tr} \left[\frac{1}{V_{\text{ech}}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} + \frac{1}{V_{\text{ech}}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{incoh}} \right] + I_{p.e} \quad (\text{I.11})$$

$$\text{Avec } C(\lambda) = \Phi(\lambda) A E(\lambda) \Delta\Omega \quad (\text{I.12})$$

ou $\Phi(\lambda)$ est le flux de neutrons incidents, A la section irradiée, $E(\lambda)$ l'efficacité des cellules, $\Delta\Omega$ l'angle solide d'une cellule, Tr le facteur de transmission de l'échantillon d'épaisseur e et $I_{p.e}$ la contribution du porte-échantillon.

Afin d'extraire la seule contribution des précipités, les corrections suivantes ont été apportées :

- La contribution du porte-échantillon est supprimée en soustrayant l'intensité diffusée par le porte-échantillon vide :

$$I_{ech}(q) = I_{mes} - I_{p.e} \quad (I.13)$$

- Toutes les contributions autres que celles des précipités devraient être éliminées en soustrayant l'intensité diffusée par un échantillon référence (équation I.15.b). L'échantillon de référence idéal serait un acier de même composition chimique avec une microstructure équivalente à toutes les échelles mais sans la précipitation nanométrique. L'état recuit s'approche au mieux de ces critères même si la microstructure est sensiblement différente. Cet échantillon témoin a été utilisé pour la nuance X38CrMoV5. Pour les autres nuances, cette référence n'a pas été obtenue et à défaut, la contribution du « vide » a été soustraite (équation I.15.a)

- L'étape suivante consiste à déterminer expérimentalement les facteurs de transmission Tr de l'échantillon par une mesure du faisceau direct à $\theta = 0$ avec et sans échantillon. Le facteur de transmission peut s'écrire sous la forme :

$$Tr_{ech} = \exp(-\mu_a e) = \frac{I_{ech}(0)}{I_{vide}(0)} \quad (I.14)$$

Avec μ_a est le coefficient d'atténuation linéaire qui dépend des sections efficaces de diffusion et de la section efficace d'absorption, e l'épaisseur de l'échantillon.

- La dernière étape est la calibration qui permet de s'affranchir des caractéristiques de l'appareillage et de transposer en section efficace (barns) les intensités mesurées en nombre de coups. La méthode utilisée consiste à réaliser une expérience avec un échantillon dont la section efficace est connue. Pour cela, le plexiglas a été utilisé. Ce matériau présente l'avantage de produire un signal incohérent et donc plat sur le domaine angulaire étudié.

En résumé, le traitement des données brutes aboutit à l'obtention de l'intensité corrigée :

$$I_{corr} = \frac{\frac{I_{ech}}{Tr_{ech} \cdot e_{ech}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide} \cdot e_{ech}}}{\frac{I_{plexi}}{Tr_{plexi} \cdot e_{plexi}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide}}}} \quad (I.15.a)$$

$$I_{corr} = \frac{\frac{I_{ech}}{Tr_{ech} \cdot e_{ech}} - \frac{I_{réf}}{Tr_{réf} \cdot e_{réf}}}{\frac{I_{plexi}}{Tr_{plexi} \cdot e_{plexi}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide}}} \quad (I.15.b)$$

Pour chaque échantillon, la courbe $I_{corr} = f(q)$ est obtenue. Cette courbe sera modélisée par la suite pour accéder aux fractions volumiques et aux rayons moyens des précipités. Si pour la nuance X38CrMoV5, l'équation 1.15.b est directement utilisée pour corriger l'intensité diffusée, il est nécessaire de retrancher le bruit de fond à l'intensité corrigée pour les autres nuances (équation 1.15.a). Le bruit de fond est déterminé dans le domaine du spectre de diffusion pour lequel $qR \gg 1$, R étant la taille caractéristique des hétérogénéités que l'on veut caractériser. C'est le domaine pour lequel l'approximation de Porod est valable, c'est à dire que l'intensité diffusée présente un comportement asymptotique en q^{-4} (relation I.16). En ajustant Iq^4 en fonction de q^4 par une relation linéaire, il est alors possible d'en déduire le bruit de fond pour chaque échantillon. Un exemple est donné en figure I.10 pour la nuance X38CrMoV5 revenue à 500°C. Les valeurs déterminées sont relativement dispersées d'une expérience à l'autre, mais pour tous les cas, le bruit de fond reste bien inférieur à l'intensité diffusée aux petits angles. Pour quantifier l'effet du bruit de fond, un ajustement a été réalisé en considérant un bruit de fond nul. L'écart maximal sur les fractions volumiques est de 0.1% en valeur absolue. Pour la nuance X38CrMoV5, les résultats issus de la correction à l'aide de la référence à l'état recuit ont été comparés aux résultats issus de la correction en utilisant la loi de Porod. Les rayons obtenus sont quasiment identiques pour tous les revenus traités (moins de 3% d'écart) et les écarts obtenus sur les fractions volumiques restent acceptables (moins de 10% en valeur relative), ce qui montre la validité de la méthode adoptée en absence d'un échantillon de référence.

$$I(q) = Pq^{-4} + bdf \quad (I.16)$$

où P est une constante et bdf le bruit de fond à déterminer.

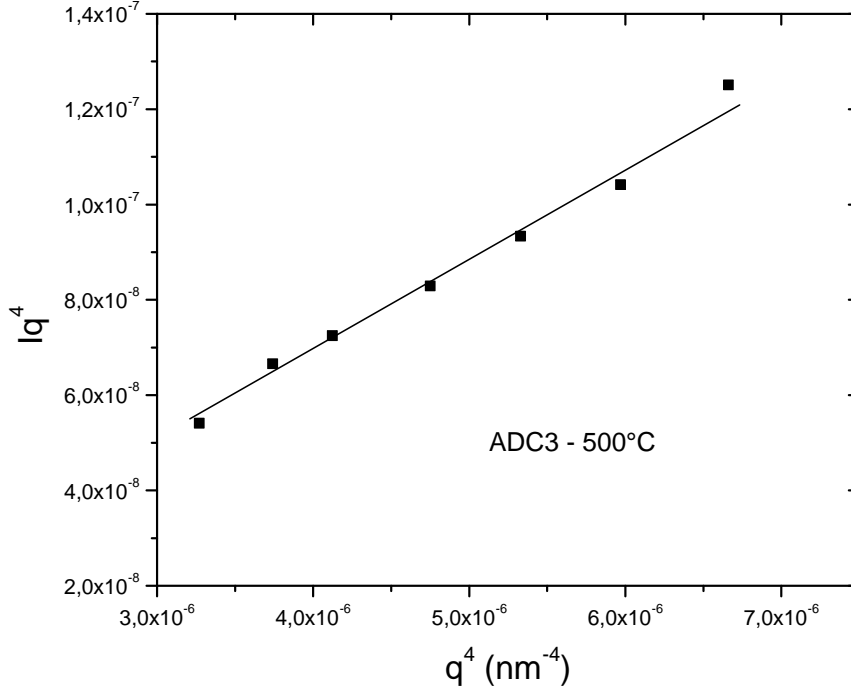


Figure I.10 : Exemple de détermination du bruit de fond (équation I.16) pour la nuance X38CrMoV5 revenue à 500°C

II – 3 - 4 Exploitation des résultats

Les distributions de tailles des précipités sont supposées de type gaussien autour de la valeur moyenne. En effet, Mébarki [2] a mis en évidence le caractère gaussien de la distribution de tailles des précipités dans la nuance X38CrMoV5 par l'intermédiaire d'un comptage de 300 carbures sur des répliques observées en MET. De plus, les conditions expérimentales permettent d'étudier des précipités de diamètre compris entre 1 et 30 nm approximativement.

Lorsqu'une distribution gaussienne $h(R)$ est considérée, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(q) = f_p (\Delta\rho_{nuc}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \sin^2 \alpha) \frac{\int_0^\infty h(R) V_p^2 F(q, R) dR}{\int_0^\infty h(R) V_p dR} \quad (I.17)$$

$$\text{Avec } h(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(R - R_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (I.18)$$

L'ajustement est réalisé par minimisation de type Levenberg-Marquardt. Un exemple d'ajustement sur les intensités corrigées est donné figure I.11. Les paramètres ajustables de ce modèle sont :

- Le terme indépendant de la taille des particules noté C :

- Pour le signal perpendiculaire au champ magnétique ($\alpha = \pi/2$) :

$$C = f_p [\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2] \quad (I.19)$$

- Pour le signal parallèle au champ magnétique ($\alpha = 0$) :

$$C = f_p [\Delta\rho_{nucl}^2] \quad (I.20)$$

- Le rayon moyen R_m des particules,

- dR , la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne.

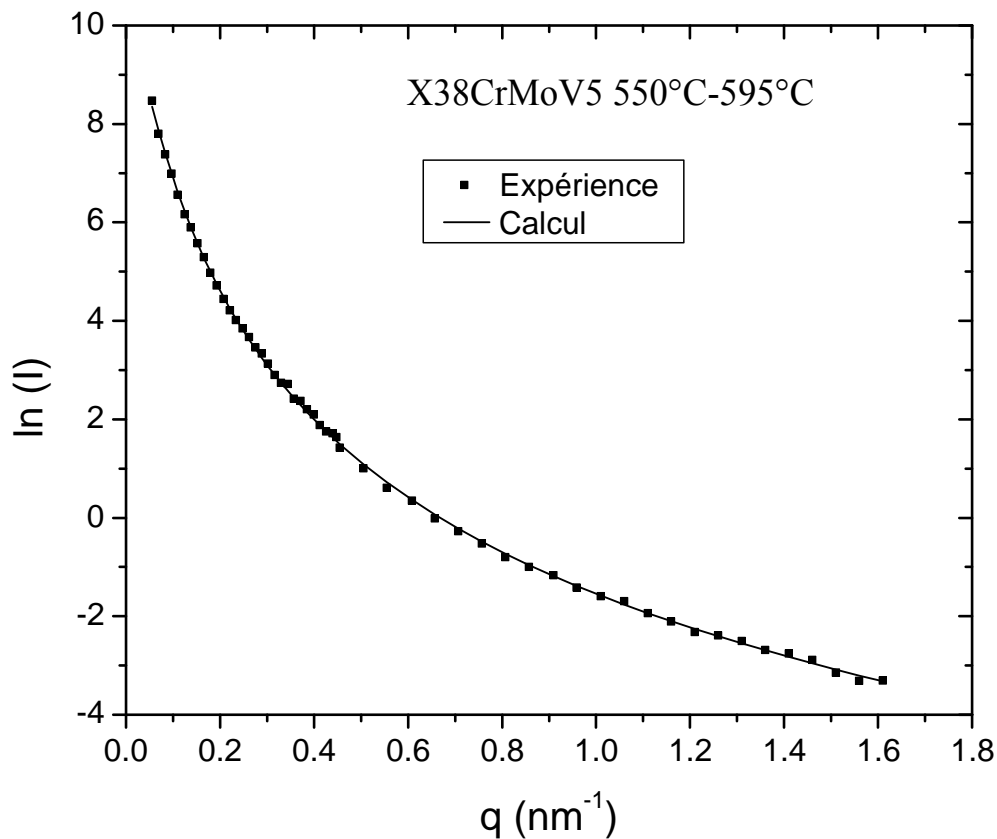


Figure I.11 : Exemple d'ajustement de l'intensité corrigée en fonction de q pour la nuance X38CrMoV5.

II – 3 - 5 Nature chimique des précipités

La détermination indépendante de la section efficace de diffusion totale dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique permet la séparation des deux contributions

nucléaire et magnétique. Le rapport A de ces deux intensités diffusées est relié au rapport des contrastes par :

$$A = \frac{I(q)_{perp}}{I(q)_{para}} = 1 + \left(\frac{\Delta\rho_{mag}}{\Delta\rho_{nucl}} \right)^2 \quad (I.21)$$

Avec $\Delta\rho_{mag}$, le contraste d'origine magnétique, et $\Delta\rho_{nucl}$, le contraste d'origine nucléaire sont donnés par :

$$\Delta\rho_{mag} = \frac{b_{mag}^P}{V_{at}^P} - \frac{b_{mag}^m}{V_{at}^m}$$

$$\Delta\rho_{nucl} = \frac{b_{nucl}^P}{V_{at}^P} - \frac{b_{nucl}^m}{V_{at}^m} \quad (I.22)$$

Où b^P et b^m sont respectivement les longueurs de diffusion du précipité et de la matrice. V_{at}^P et V_{at}^m représentent les volumes atomiques respectifs du précipité et de la matrice.

Le rapport A varie en fonction du vecteur d'onde q quand le matériau présente différentes populations de précipités et lorsque ces particules présentent des inhomogénéités de composition. Les évolutions de A en fonction de q renseignent donc sur la nature chimique des précipités étudiés (tableau I.3).

Carbures	Fe ₃ C	Cr ₇ C ₃	VC
A	1.3	3.4	2.2

Tableau I.3 : Rapport des contrastes théoriques A pour les carbures susceptibles de précipiter dans les aciers à 5% de chrome [2, 3].

II – 3 – 6 Fractions volumiques

La fraction volumique précipitée se déduit de la constante C introduite au paragraphe II-3-4, donnée par les ajustements, à conditions que les contrastes soient déterminés. Le calcul de la fraction volumique des précipités peut se faire de deux manières :

- Une hypothèse sur la nature chimique des précipités est faite. Le calcul est réalisé, soit à partir de l'intensité parallèle, soit à partir de l'intensité perpendiculaire au champ magnétique. Il est préférable d'effectuer le calcul à partir de l'intensité diffusée

perpendiculaire au champ magnétique car cette intensité est plus intense. A partir de l'équation (I.19), on en déduit la fraction volumique d'un type de précipité.

- L'hypothèse des « trous magnétiques » est émise. Les précipités sont supposés non magnétiques et agissent donc comme des « trous magnétiques » dans la matrice ferromagnétique [10]. Dans ce cas, le contraste magnétique $\Delta\rho_{mag}$ est directement proportionnel à la longueur de diffusion magnétique de la matrice (b_{mag}^m , équation (I.22)).

La fraction volumique est calculée :

$$I' = I_{perp} - I_{para}$$

$$I(q) = f_p (\Delta\rho_{mag}^2) \frac{\int_0^\infty h(R) V_p^2 F(q, R) dR}{\int_0^\infty h(R) V_p dR} \text{ et } \Delta\rho_{mag} = -\frac{b_{mag}^m}{V_{at}^m} \quad (I.23)$$

La fraction volumique ainsi obtenue est une fraction volumique globale des précipités puisque le terme $\Delta\rho_{nucl}$, caractéristique de la nature chimique du précipité, a disparu de l'équation (I.23).

Les barres d'erreur sur les tailles déduites des affinements ont été estimées à environ 10% autour de la valeur moyenne. Ces erreurs sont liées d'une part à la statistique de comptage et d'autre part au choix du modèle d'ajustement (morphologie de la particule et distribution adoptée autour de la valeur moyenne). L'incertitude est estimée en faisant une moyenne sur les différentes combinaisons « rayon moyen/écart type » qui donnent un ajustement acceptable. Pour les fractions volumiques calculées par la méthode des trous magnétiques, une méthode identique a été appliquée. Les valeurs extrêmes données par les différentes combinaisons trouvées sur un même échantillon nous donne une erreur de 10% autour de valeur moyenne de la fraction volumique. En revanche, pour les fractions volumiques estimées à l'aide des contrastes, pour lesquelles la composition chimique des précipités doit être connue, l'incertitude est plus importante car la composition chimique exacte est difficile à atteindre expérimentalement. Plus précisément, pour les carbures de vanadium peu substitués, l'incertitude reste égale à 10% alors qu'elle peut être estimée à 20% au maximum pour les carbures de fer et de chrome par comparaison avec le résultat donné par la méthode des trous magnétiques.

II – 4 La sonde atomique tomographique 3D

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument qui permet, grâce à l'utilisation de l'effet de champ, d'explorer et d'analyser la matière à l'échelle de l'atome. Les expériences de SAT ont été réalisées au sein du Groupe de Métallurgie Physique de l'Université de Rouen (GPM).

II – 4 – 1 Principe

La SAT utilise le phénomène physique de l'ionisation par effet de champ [11]. L'échantillon métallique est préparé sous la forme d'une pointe extrêmement fine (le rayon de courbure n'est que de quelques nanomètres) et refroidie à une température de 80K. La SAT permet d'accéder à la composition du matériau étudié, grâce à un tube de spectrométrie de masse à temps de vol.

Si le potentiel appliqué à l'échantillon est élevé, le champ électrique devient assez intense pour évaporer les atomes de la surface de l'échantillon. Afin de contrôler et de connaître précisément l'instant auquel les atomes sont arrachés de la surface, un potentiel impulsionnel V_p est superposé au potentiel continu V_{dc} . La somme ($V_p + V_{dc}$) est réglée de telle sorte que le champ appliqué soit égal au champ d'évaporation des atomes. Un détecteur à localisation spatiale est placé à une distance D de l'échantillon. En mesurant la durée de vol des ions sur cette distance D , et connaissant le potentiel appliqué à la pointe, il est possible de déterminer conjointement la masse et la localisation de l'ion à quelques dixièmes de nanomètres près. Combinée à l'analyse en profondeur, une reconstruction en 3D du volume analysé est obtenue (figure I.12) [11].

En effectuant une projection inverse, il est possible de calculer la position qu'occupaient ces atomes à la pointe. La nature chimique des atomes arrachés à l'échantillon est ainsi connue, ainsi que leur distribution dans chaque couche sondée. En raison du grandissement important du microscope, la résolution spatiale latérale obtenue est de quelques dixièmes de nanomètres seulement.

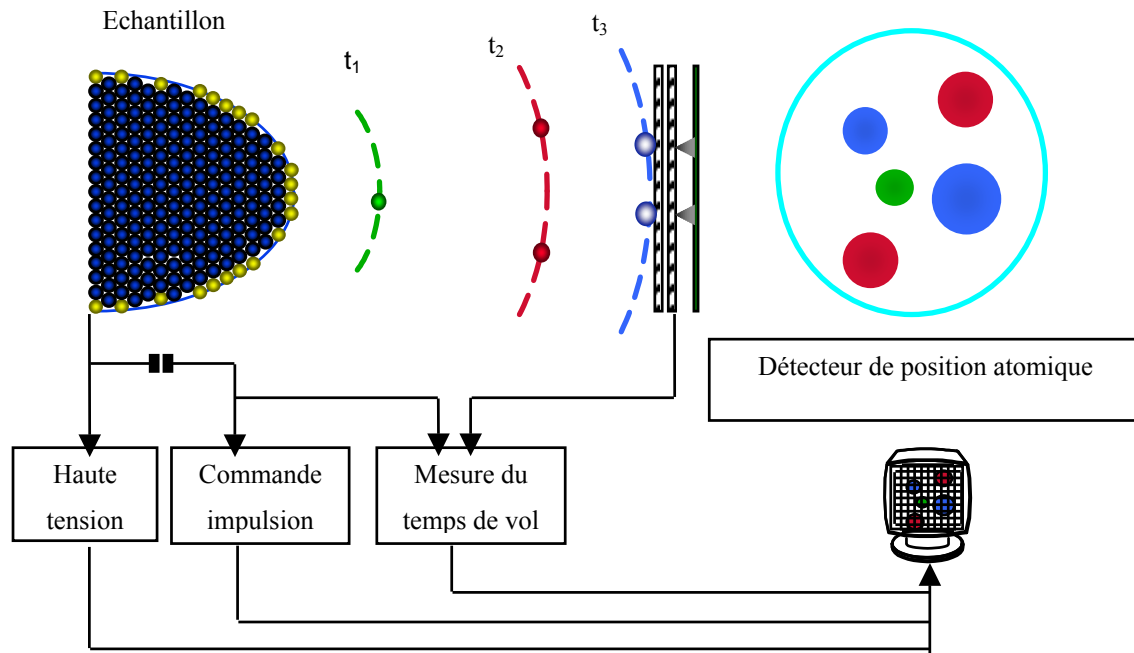


Figure I.12 : Principe de la sonde atomique tomographique 3D.

II – 4 – 2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés par polissage électrolytique. La méthode d'amincissement utilisée est la méthode de l'anode soluble. L'échantillon, initialement découpé sous forme d'allumette de section carrée de 0.3mm de coté, est plongé dans un b cher d'électrolyte composé de 10% d'acide perchlorique et de 90% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol. La cathode est en or.

L'anode (l'échantillon), portée à un potentiel de 30V, est régulièrement déplacée de bas en haut à travers la surface de l'électrolyte. Ce mouvement entraîne la formation d'un col au milieu de l'échantillon qui, une fois affiné, provoque la rupture de celui-ci en deux morceaux identiques et utilisables. Les échantillons sont ensuite retaillés à l'aide d'une micro-loupe suivant la même technique afin d'obtenir un rayon de courbure à l'extrémité de l'ordre de 10 à 50nm. Enfin, l'extrémité de la pointe est caractérisée par MET afin d'analyser le rayon de courbure de la pointe, la présence d'oxydes en surface ou d'inclusions.

II – 5 Synthèse

Les techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre permettent de couvrir une gamme allant de l'échelle atomique à l'échelle du grain (figure I.13). Cette gamme d'échelle est pertinente dans l'étude de la précipitation secondaire.

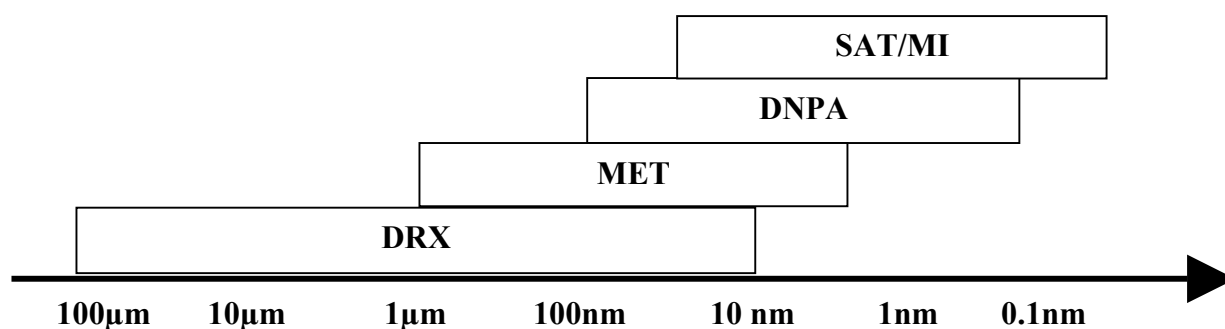


Figure I.13 : Echelles de caractérisation pour chaque technique d'investigation utilisée.

Enfin la complémentarité de ces techniques d'investigation permet d'avoir accès à des informations de premier ordre sur la précipitation secondaire, telles que la taille et la forme des précipités, ainsi que leur nature chimique, leur fraction volumique et leur densité (tableau I.4).

Techniques d'investigation	Taille	Forme	Fraction volumique	Densité	Chimie
MET	X	X			X
DRX			X		X
DNPA	X		X	X	X
SAT					X
MI	X	X			
BILAN	X	X	X	X	X

Tableau I.4 : Informations obtenues sur la précipitation secondaire.

III – Plan expérimental

Le tableau I.5 présente le plan expérimental suivi au cours de la thèse.

Nuances	Etats thermiques Durée de l'austénitisation : 30min Durée des revenus : 2h	Techniques d'investigation			
		MET	DRX	DNPA	SAT
X38CrMoV5	Trempé à l'eau (Austénitisation à 980°C)		X	X	
	Trempé à l'air (Austénitisation à 980°C)	X	X	X	X
	Revenu 200°C			X	
	Revenu 250°C		X	X	
	Revenu 300°C			X	X
	Revenu 350°C	X	X	X	
	Revenu 400°C			X	X
	Revenu 450°C		X	X	
	Revenu 500°C			X	
	Revenu 550°C	X	X	X	X
	Revenu 550°C + 595°C		X	X	
	Revenu 550°C + 605°C		X	X	
NiMoV NiNi Mo Co	Trempé à l'air	X	X	X	
	Revenu 200°C			X	
	Revenu 250°C		X	X	
	Revenu 300°C			X	
	Revenu 350°C	X	X	X	
	Revenu 400°C			X	
	Revenu 450°C		X	X	
	Revenu 500°C			X	
	Revenu 550°C	X	X	X	
	Revenu 550°C + T _{rev2}		X	X	

Tableau I.5 : Plan expérimental.

Le plan expérimental permet à la fois l'étude de la séquence de précipitation au cours du revenu jusqu'à la température du pic de durcissement secondaire et de suivre l'évolution de la précipitation au-delà de cette température dans toutes les nuances d'aciers étudiées. Les nuances NiMoV, NiNi, Mo et Co ont toutes été étudiées suivant les mêmes états thermiques. Cependant, les températures d'austénitisation et du deuxième revenu varient suivant les nuances. Ces températures ont été présentées tableau I.2. Après l'austénitisation de toutes les nuances, la fraction molaire de carbures VC présents est théoriquement de 0.4%, afin d'obtenir la même quantité de carbone disponible dans chaque nuance [3].

Chapitre II - Caractérisation de la précipitation à l'échelle nanométrique

Les techniques expérimentales présentées au chapitre I sont utilisées pour mettre en évidence l'évolution des carbures nanométriques se formant au cours du revenu d'aciers martensitiques. L'influence des éléments d'alliages carburigènes (Mo, V) et non carburigènes (Ni, Co) sur la cinétique et la nature de la précipitation est également observée.

Les informations obtenues à l'aide de ces différentes techniques complémentaires renseignent sur la morphologie, la taille, la fraction volumique, la densité et la nature chimique des précipités. Les évolutions de ces paramètres au cours du traitement thermique de revenu permettent de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de la précipitation des carbures responsables du durcissement lors du premier revenu et de comprendre l'évolution des tenues mécaniques au cours du deuxième revenu.

Dans une première partie, une étude bibliographique sera menée afin de faire le point sur les travaux réalisés sur les aciers martensitiques à 5% de chrome. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'évolution de la micro et nanostructure dans la nuance de référence X38CrMoV5 au cours des traitements thermiques d'austénitisation, de trempe et de revenu. Enfin, la dernière partie de ce chapitre mettra en évidence l'influence d'éléments d'alliages tels que le nickel, le molybdène, le vanadium et le cobalt sur l'évolution de la précipitation secondaire comparativement à la nuance de référence.

I – Séquence de précipitation dans les aciers à 5% de chrome

I – 1 Précipitation au cours du recuit

La structure des aciers à outils à l'état recuit est constituée par un agrégat de ferrite plus ou moins alliée et de carbures dont la nature chimique dépend de la composition chimique initiale de l'acier.

La figure II.1 présente un diagramme d'équilibre de l'acier X38CrMoV5 calculé à l'aide du logiciel de calcul thermodynamique ThermoCalc [6]. Les carbures présents à l'équilibre au cours du recuit à 850°C réalisés sur la nuance X38CrMoV5 sont de type MC et $M_{23}C_6$. Dans le même acier à l'état recuit, Mébarki [2] montre la présence de cémentite (M_3C), de carbures de molybdène (M_2C), de carbures de chrome ($M_{23}C_6$) et de carbures de vanadium (MC). Par ailleurs, l'ajout de molybdène (X38CrMoV5-3) favorise la précipitation de carbures riches en molybdène de type M_6C [12].

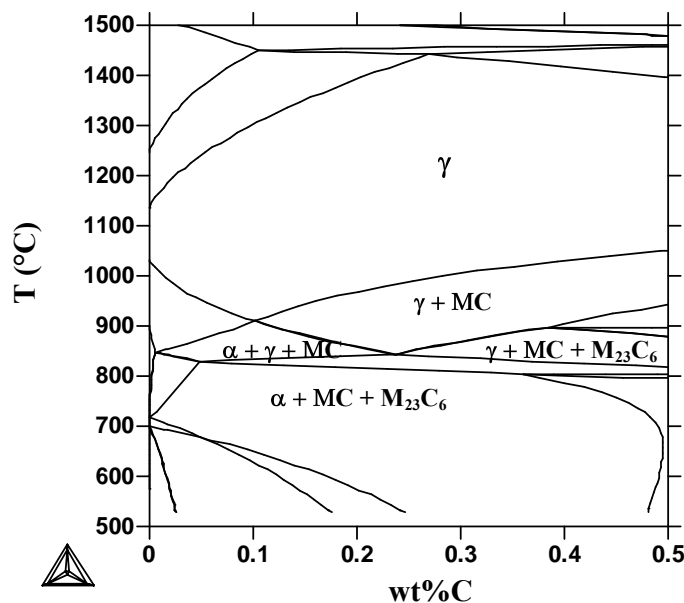


Figure II.1: Diagramme d'équilibre calculé à l'aide de ThermoCalc [6] de l'acier X38CrMoV5. [3]

I – 2 Précipitation lors de la trempe

Il existe deux familles de carbures présents dans un acier brut de trempe :

- Les carbures primaires issus du recuit. En effet, la mise en solution des carbures primaires dépend des conditions d'austénitisation et de la solubilité des carbures. Les carbures de type M_3C commencent à se dissoudre dès 800°C tandis que les carbures $M_{23}C_6$ se dissolvent à

partir de 900°C [13]. Par contre, les carbures du type MC sont beaucoup plus résistants à la mise en solution. Dans un acier X38CrMoV5, Michaud [3] a déterminé à l'aide de ThermoCalc [6] une fraction molaire de 0.4% de carbures MC non dissous après une austénitisation à 980°C. En effet, il est nécessaire de garder après austénitisation des carbures MC car ils évitent le grossissement exagéré des grains austénitiques.

- Les carbures précipités lors de la trempe. La précipitation de carbures $M_{2.4}C$ et M_3C peut avoir lieu lors de la trempe et peut être issue :

- D'une transformation bainitique lors d'un refroidissement peu sévère. En effet, au cours du refroidissement, lorsque la température est comprise entre 550°C et 350°C, la bainite supérieure peut apparaître sous forme de lattes séparées par des carbures de fer allongés. A une température inférieure à 350°C, la bainite inférieure peut se former. Dans ce cas, en plus de la présence de carbures de fer interlattes, la bainite contient des carbures de fer intralattes soit sous forme de plaquette soit globulaire [14].
- De l'autorevenu de la martensite. En effet, les premières fractions de martensite peuvent se trouver à des températures suffisantes pour subir l'équivalent d'un début de revenu [15]. Krzanowski [16] a mis en évidence dans un acier 0.15%C- 5%Cr- 1.5%Mo-1.25%W-1%Si-0.5%V-0.3%Mn la présence de cémentite intralatte après une austénitisation à 1010°C suivie d'une trempe à l'huile. Cette précipitation est apparue lors de l'autorevenu de la martensite car cet acier présente une température M_S suffisamment élevée pour favoriser ce phénomène.

Dans l'acier X38CrMoV5 à l'état trempé, Mébarki [2] a mis en évidence la présence de carbures M_3C , $M_{23}C_6$ et MC en faible proportion. Les carbures M_3C ont également été mis en évidence par Michaud [3] par microscopie électronique à balayage (figure II.2).

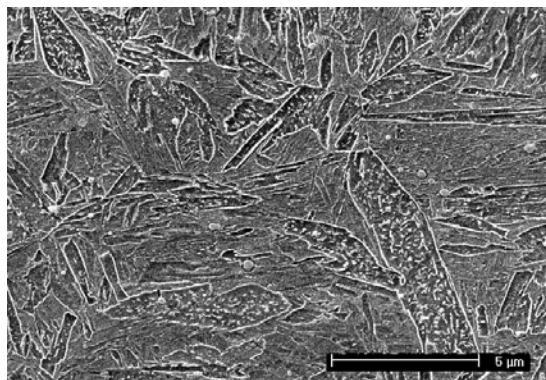


Figure II.2 : Microstructure de l'acier X38CrMoV5 brut de trempe [3].

I – 3 Précipitation au cours du revenu

La littérature fait état d'une dispersion importante des résultats sur les carbures dans les aciers à outils à 5% de chrome. Les phénomènes sont extrêmement complexes en raison de la finesse des précipités et la présence simultanée de plusieurs éléments carburigènes tels que le chrome, le vanadium et le molybdène [12].

Le tableau II.1 présente les résultats accessibles issus de la littérature des carbures présents après revenu dans les aciers à 5% de chrome. La majorité des travaux font état de la présence des carbures MC, M_7C_3 et M_3C après revenu. De plus, l'ajout de molybdène permet la précipitation de carbures M_6C ou M_2C .

Auteur	Année	Température d'austénitisation (°C)	Température de revenu (°C)	Carbures identifiés après revenu
Delagnes [1]	1998	980	550 + (590 à 620)	M_7C_3 - M_3C - MC
Mébarki [2]	2003		550 + (580 à 640)	MC - M_7C_3 - M_3C - $M_{23}C_6$
Michaud [3]	2006		550 + 605	MC - M_7C_3 - M_3C - $M_{23}C_6$
Lévêque [13]	2003	1025	500 et 550	M_3C
			650 et 750	MC
Dobrzanski et al. [17]	2004	1060	510	MC - $M_{23}C_6$ - M_7C_3
			660	M_6C - MC - $M_{23}C_6$ - M_7C_3
Sonderegger et al. [18]	2006	1060	550 + 610	M_2C - M_6C
			550 + 610 + 650	M_2C - M_6C - $M_{23}C_6$
			550 + 610 + 680	M_2C - M_6C - $M_{23}C_6$ - M_7C_3
Krzanowski [16]	1986	1010	370	M_3C
			480	M_2C
			590	M_2C - M_7C_3
Gümpel et al. [19]	1984	1040	<600	M_3C - MC - M_6C

Tableau II.1 : Carbures identifiés lors du revenu des aciers à outils à 5% de chrome.

Dans les aciers contenant 5 à 12% de chrome, les carbures identifiés sont M_6C et M_7C_3 , alors que dans les aciers alliés présentant une teneur en vanadium supérieure à 0.5% (X40CrMoV5-1), les carbures MC sont essentiellement présents. Le carbure secondaire M_7C_3 rencontré dans les aciers à outils à 5 et 12% de chrome reste stable à toutes les températures de

revenu [12], jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint avec la précipitation des carbures $M_{23}C_6$. La transformation $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ se déroule alors soit via un mécanisme in-situ, soit par germination séparée [20].

I – 4 Influence des éléments d'alliages sur la précipitation

Les éléments d'alliages se divisent en deux familles :

- Les éléments carburigènes qui vont jouer essentiellement sur la nature chimique et sur la structure cristalline des carbures.
- Les éléments non carburigènes qui vont influencer la cinétique de précipitation des carbures.

I – 4 - 1 Les éléments carburigènes

Les éléments carburigènes intervenant dans l'étude tels que le chrome, le molybdène et le vanadium ajoutés à l'acier séparément ou conjointement au carbone, ont de multiples influences [13]:

- Présence de carbures insolubles qui ralentissent le grossissement de grain austénitique.
- Précipitation de carbures secondaires au revenu entre 500°C et 600°C qui entraîne le durcissement secondaire.
- Difficulté de remise en solution complète des carbures lorsque les proportions de l'élément métallique et du carbone augmentent, ce qui rend difficile voire impossible l'affinage des carbures par traitement thermique.

Le chrome est un élément alphagène qui joue un rôle essentiel sur l'amélioration de la trempabilité de l'acier. Il forme des carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 qui participent à la résistance à l'abrasion et s'opposent au grossissement de grain lors de l'austénitisation. Il provoque par ailleurs un certain retard à l'adoucissement lors du revenu, ce qui améliore la résistance à chaud. Il entraîne également une très forte résistance à l'oxydation à haute température [13]. Le chrome peut se substituer aux autres éléments d'alliages dans la composition des carbures. En effet, Fishmeister et al. [21] ont mis en évidence la substitution du molybdène par le chrome dans des carbures M_2C dans des aciers à outils. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Rong et al. [22] qui ont également montré la présence de chrome dans les carbures MC. De nombreux travaux [23-26] font également état de la forte substitution du fer par le chrome dans

la cémentite. La solubilité du chrome dans la cémentite étant toutefois limitée, une sursaturation de la cémentite en chrome entraîne sa dissolution au cours du revenu.

Le molybdène est très carburigène. Il augmente la trempabilité à condition que la température d'austénitisation soit suffisante pour assurer la dissolution partielle ou totale des carbures primaires. Il contribue également au durcissement par solution solide. Lors du revenu, le durcissement secondaire est attribué à la précipitation de carbures M_6C [13]. Mébarki [2] a montré que, dans l'acier X38CrMoV5, les carbures M_2C présents après recuit sont remis en solution lors de l'austénitisation à 980°C et ne sont pas reformés lors des revenus après trempe. De plus, Michaud [3] a montré que l'ajout de 2.7% de molybdène dans le même acier provoque la précipitation de carbures primaires et secondaires Fe_3Mo_3C .

Le vanadium est un élément important dans les aciers à outils pour l'obtention d'une bonne dureté à chaud et d'une bonne résistance à l'usure en raison de la présence de particules très dures de carbures de vanadium. Les propriétés tribologiques de ces carbures sont par ailleurs très appréciées pour les applications outillages. De petites additions, voisines de 0.2% en masse, sont très efficaces pour éviter le grossissement de grains lors du traitement thermique [13]. Le vanadium a une très faible solubilité dans la matrice, ce qui facilite la précipitation des carbures MC [27]. Janovec et al. [28] ont étudié l'influence de la composition de l'acier en vanadium sur la précipitation au cours du revenu dans des aciers faiblement alliés au chrome et vanadium. Ils ont mis en évidence que le vanadium favorise la dissolution de la cémentite au cours du revenu, diminue la température de début de précipitation des carbures M_7C_3 mais se substitue peu au fer et au chrome respectivement dans les carbures M_3C et M_7C_3 .

I – 4 – 2 Les éléments non carburigènes

Les éléments non carburigènes intervenant dans l'étude tels que le cobalt et le nickel sont caractérisés par une faible solubilité dans les carbures mais possèdent une influence sensible sur les cinétiques de précipitation des carbures.

Le cobalt se trouve principalement en solution solide dans la matrice. Il augmente la température du liquidus, ce qui permet d'effectuer l'austénitisation à des températures plus élevées et par voie de conséquence de mettre une quantité plus importante d'éléments d'alliages en solution.

L'effet du **cobalt** sur la précipitation des carbures est multiple [22] :

- Il limite la formation de cémentite autorevenue qui précipite au cours de la trempe en dessous de la température M_S .
- Il affine la dispersion des carbures secondaires qui se forment au cours du revenu et favorise la formation de clusters [21]. En effet, le cobalt augmente l'activité du carbone dans la ferrite [22, 29].
- Il retarde le survieillissement de l'acier au-delà du durcissement secondaire [13]. Rong et al. [22] ont montré que le cobalt diminue la vitesse de coalescence des carbures secondaires au cours du sur-revenu. En effet, le cobalt diminue la diffusivité du carbone et des éléments d'alliages dans la ferrite [22].

Le **nickel** a une influence favorable sur la trempabilité et la résistance aux chocs. Le nickel contribue également au durcissement par solution solide [30]. Cependant, son influence est défavorable sur la résistance au revenu, en liaison avec son incidence sur l'augmentation de la cinétique de diffusion du carbone [13]. En effet, Yin et al. [31] ont mis en évidence que le nickel diminue la solubilité du chrome en solution solide, permettant une distribution plus fine des précipités. De plus, le nickel diminue la solubilité du carbone dans la solution solide [30]. Michaud [3] a mis en évidence que le nickel accélère la coalescence des carbures secondaires. Ce phénomène va engendrer une diminution de la durée de vie en service (550°C) des aciers à 5% de chrome. Cependant, le nickel améliore la résistance à la rupture par clivage et diminue la température de transition fragile-ductile [32].

I – 5 Synthèse

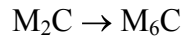
Les processus thermodynamiques et cinétiques lors de la précipitation des carbures dans les aciers à outils sont très complexes et demeurent très discutés dans la littérature. Les équilibres mis en jeu dépendent fortement de la composition et de la teneur en éléments d'alliages et surtout de leurs interactions. La formation des carbures dans les aciers alliés se réalise généralement suivant deux mécanismes :

- La germination in-situ : la germination des carbures se déroule sur un carbure préexistant. Krzanowski [16] a mis en évidence la précipitation de carbures M_7C_3 sur les particules de cémentite qui joue le rôle de « puits » de carbone et de chrome, car la cémentite s'enrichit en chrome au cours du revenu [16].

- La germination séparée : la germination et la croissance se font à partir d'amas d'atomes en solution qui sont des sites énergétiquement favorables. La germination séparée est fonction de la solubilité du carbone dans la martensite. Vyrostkova et al. [33] ont montré la germination séparée des carbures M_6C et MC dans des aciers à 2.5% de chrome.

Les séquences de précipitation essentiellement rencontrées dans la littérature sont :

- Dans les aciers au chrome : $M_{2,4}C \rightarrow M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ [34]
- Dans les aciers au molybdène : $M_{2,4}C \rightarrow M_3C \rightarrow M_2C \rightarrow M_6C$ [34]
- Dans les aciers au vanadium : $M_{2,4}C \rightarrow M_3C \rightarrow MC \rightarrow M_6C$ [35]
- Dans les aciers chrome-molybdène-vanadium : [12]
 - Entre 400°C et 600°C : $M_3C \rightarrow M_2C + MC + M_7C_3$
 - Au-delà de 600°C : $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$



La littérature fournit des informations abondantes sur les séquences de précipitation dans des aciers enrichis à un élément d'alliage mais reste incomplète dès que les aciers sont alliés avec plusieurs éléments carburigènes. Ainsi, une étude approfondie de l'évolution de la précipitation secondaire au cours de traitements thermiques d'aciers martensitiques X38CrMoV5 a été menée à l'aide de techniques d'investigation complémentaires.

II – Caractérisation de la précipitation secondaire dans la nuance de référence X38CrMoV5

II – 1 Etat trempé

II – 1 – 1 Observations de la précipitation par MET

Le MET a permis de mettre en évidence des carbures allongés au sein des lattes de martensite (figure II.3 (a)). Ces carbures présentent des extrémités anguleuses. Ils sont également allongés suivant deux orientations cristallographiques. Par diffraction électronique, ces précipités sont identifiés comme étant des carbures de fer de type M_6C (figure II.3 (b)).

Mébarki [2] a mis en évidence la présence de carbures M_3C dans la nuance X38CrMoV5 à l'état recuit. Ces carbures sont remis en solution aux alentours de 800°C [13], ils sont alors

totallement dissous lors de l'austénitisation à 980°C pendant 30 minutes. Ces carbures ont donc précipité lors de la trempe, mais peuvent avoir deux origines :

- Les carbures M_3C se sont formés lors d'une transformation bainitique. En effet, la bainite inférieure est caractérisée par une précipitation de carbures M_3C inter et intralattes [14]. Généralement, les carbures intralattes ont une seule orientation au sein de la latte : l'axe des précipités est orienté à environ 60° par rapport à l'axe de la latte [14]. Cependant, plusieurs orientations cristallographiques dans le cas d'aciers enrichis en silicium (2% en masse) ont été observées, ce qui n'est pas le cas dans l'acier X38CrMoV5 (0.38% en masse de silicium) [14].
- Les carbures M_3C se sont formés lors de l'autorevenu de la martensite à partir de la température M_S . Lors du revenu de la martensite, les carbures M_3C précipitent généralement suivant plusieurs orientations cristallographiques [14]. De plus, Krzanowski [16] a mis en évidence la présence de carbures M_3C intralattes dans un acier 0.15%C-5%Cr-1.5%Mo-1.25%W-1%Si-0.5%V-0.3%Mn, austénitisé à 1010°C puis trempé à l'huile. La température M_S de cet acier étant relativement élevée (394°C), Krzanowski a établi la forte probabilité de réaliser un autorevenu de la martensite pendant la trempe.

Dans la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé, les carbures M_3C précipitent suivant deux orientations cristallographiques. De plus, la température M_S a été mesurée par dilatométrie aux environs de 370°C. La germination des carbures M_3C se déroulant via une transformation paraéquilibre [36], cette température paraît suffisamment élevée pour favoriser l'autorevenu de la martensite.

La figure II.4 (a) met également en évidence des carbures allongés de type M_3C . De plus, en sélectionnant une zone de cette image, l'ancrage de dislocations sur des précipités de taille nanométrique est également observé (figure II.4 (b)). A l'état trempé, il existe également une population de carbures sphériques nanométriques. Il est cependant très difficile de connaître l'origine et la nature chimique de cette précipitation. C'est pourquoi la DNPA a été utilisée pour approfondir l'étude de cette population et de poursuivre les investigations sur les carbures M_3C allongés.

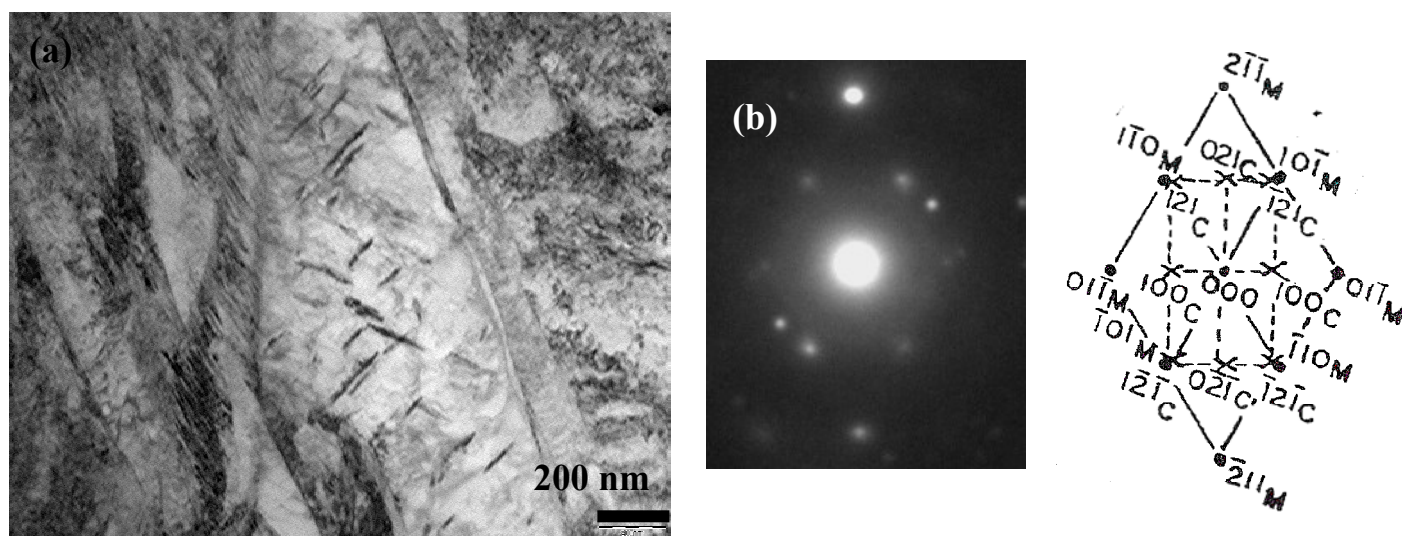


Figure II.3 : Identification des carbures allongés : (a) Morphologie, (b) Cliché de diffraction avec son indexation.

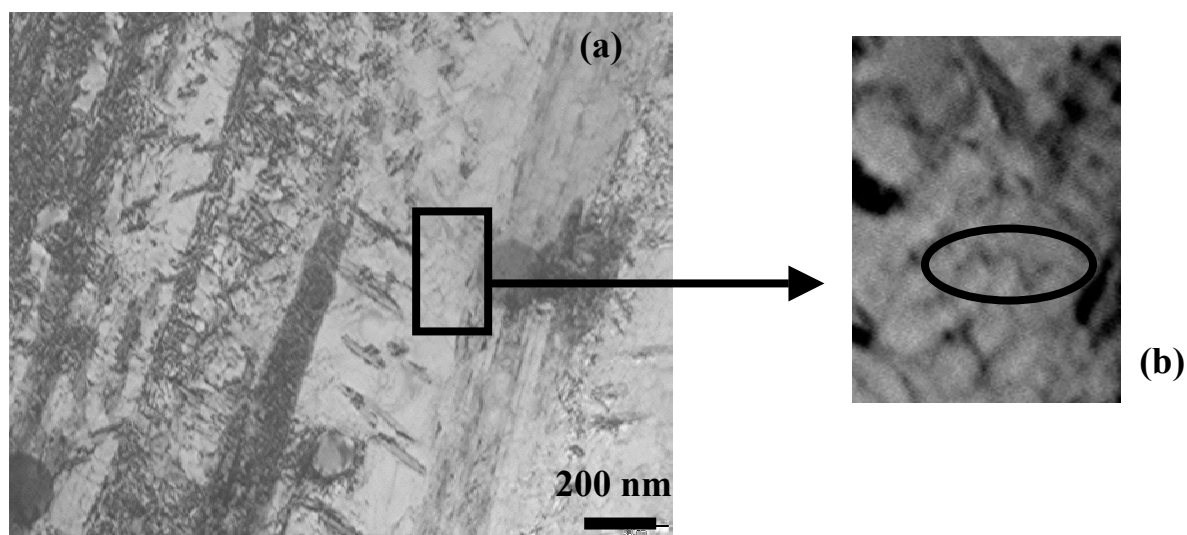


Figure II.4 : (a) Précipités allongés au sein des lattes de martensite, (b) Ancre de dislocations sur des petits précipités.

II – 1 – 2 Analyse de la précipitation par DNPA

Lors des observations en MET, l'existence de deux populations de précipités a été mise en évidence. Une première population de taille nanométrique et une seconde population de carbures M_3C allongés au sein des lattes de martensite. Ces deux populations constituent les paramètres initiaux lors de la modélisation des intensités diffusées en DNPA. Les précipités de taille nanométrique seront supposés sphériques et la seconde population de carbures allongés sera supposée elliptique. Ces hypothèses sont effectuées d'après les observations en MET réalisées, où d'une part, les carbures dont la taille est inférieure à 5nm sont généralement globulaires et, d'autre part, la forme allongée des carbures M_3C peut être modélisée par une ellipse. Les distributions de tailles des deux populations sont supposées de type gaussien autour de la valeur moyenne. Cette distribution gaussienne présente les avantages d'être mathématiquement simple et d'être définie par deux paramètres ajustables (le rayon moyen et la demi-largeur à mi-hauteur) [9]. De plus, Mébarki [2] a montré le caractère gaussien des distributions de tailles des précipités dans la nuance X38CrMoV5. La figure II.5 présente le résultat de l'ajustement du logarithme népérien de l'intensité corrigée (à l'aide de l'équation I.17) en fonction de q .

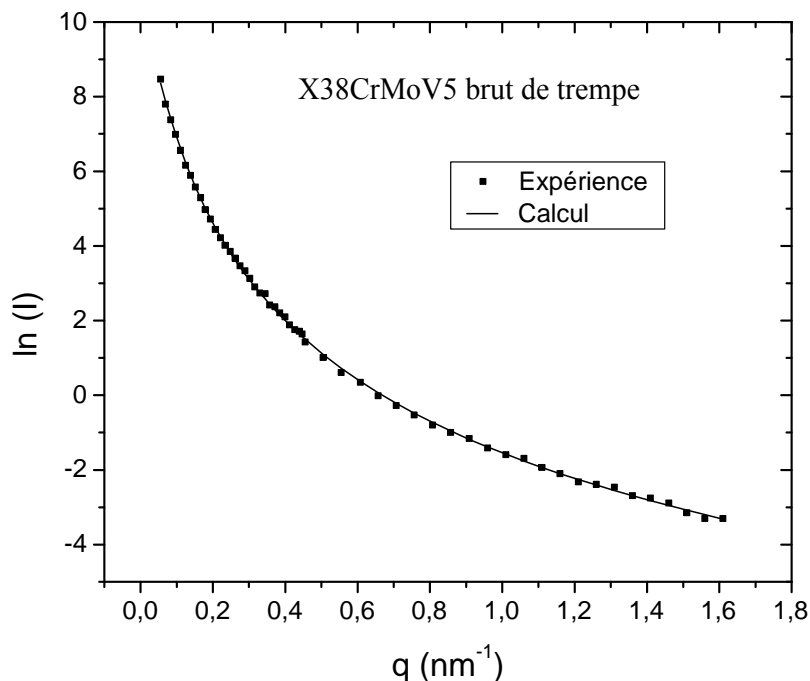


Figure II.5 : Ajustement de l'intensité corrigée en fonction de q pour la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé.

Les résultats issus de la modélisation des intensités diffusées permettent d'obtenir des informations sur les tailles et les fractions volumiques des deux populations mises en évidence lors des observations en MET :

- La population de carbures sphériques présente un rayon moyen de 0.98nm et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 0.08%. Cette population de carbures constitue la population 1.
- La population de carbures elliptiques présente un demi-axe moyen a de 13.8nm avec un taux d'élancement de 5 et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 5.34%. Cette population de carbures constitue la population 2.

L'hypothèse des « trous magnétiques » a également été utilisée pour le carbure de fer M_3C , bien qu'il soit ferromagnétique [10]. Dans le cas d'une cémentite pure, le moment magnétique moyen des carbures de fer est relativement proche de celui de la matrice d'un acier [37], provoquant de très faibles contrastes magnétiques. La méthode des trous magnétiques ne peut donc pas être utilisée. En revanche, le moment magnétique moyen de ces carbures est diminué de manière importante lors de la substitution du fer par les éléments d'alliages et le champ magnétique à saturation devient négligeable par rapport à celui de la matrice. Les mesures réalisées précédemment en spectrométrie à dispersion d'énergie de photons X [1] et en sonde atomique montrent que le fer est substitué au chrome, molybdène et vanadium (cf. paragraphe II-2-1). Il n'est cependant pas possible de conclure à un moment magnétique négligeable des particules M_3C en utilisant une dilution simple, le moment magnétique étant seulement porté par l'atome de fer. Cependant, l'hypothèse semble tout de même valable car la fraction volumique déterminée est très proche de la fraction volumique maximale en supposant que tout le carbone disponible précipite et forme donc des particules M_3C . Le résultat du même calcul en supposant un moment magnétique non nul pour la cémentite donnerait une fraction volumique supérieure, en contradiction avec la teneur en carbone de l'acier étudié.

La figure II.6 présente l'évolution du rapport A (après soustraction du bruit de fond sur les intensités parallèles et perpendiculaires au champ magnétique) en fonction du vecteur d'onde q pour la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé. Les rapports A théoriques du carbure Cr_7C_3 (3.4) et du carbure Fe_3C (1.3) sont également présentés.

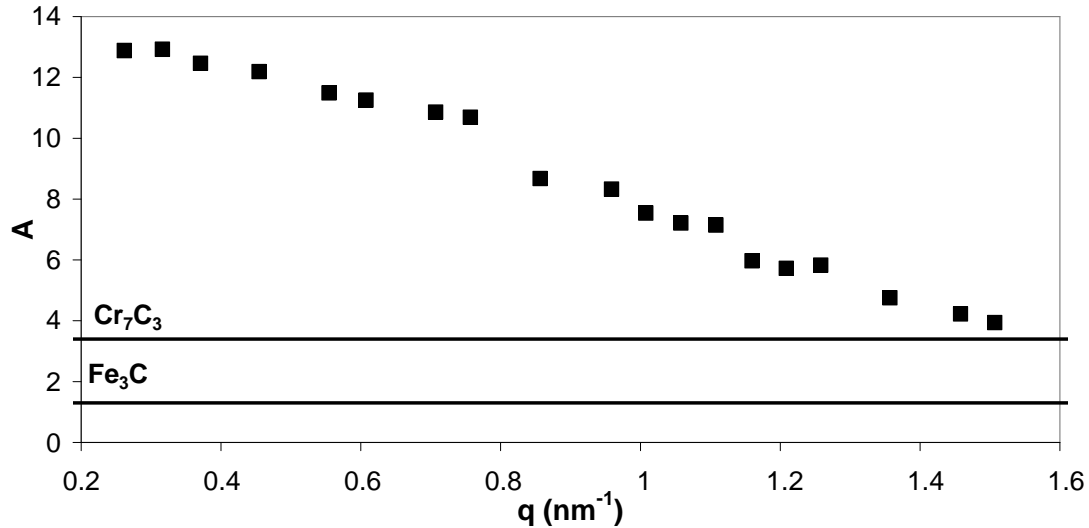


Figure II.6 : Evolution du rapport A en fonction de q pour la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé.

Il est important de préciser que les précipités de petite taille participent à la diffusion aux « grands » angles (ou aux q élevés) et les précipités de grande taille participent à la diffusion aux « petits » angles (ou aux q faibles). La figure II.6 peut être divisée en deux parties :

- Aux petites valeurs de q, le rapport A est de l'ordre de 13. Plusieurs hypothèses peuvent alors être énoncées :

- Le rapport A tend vers la valeur du rapport A théorique d'un carbure de fer de type M_3C fortement enrichi en éléments d'alliages. Le rapport A d'un carbure Fe_3C est de 1.3. Cependant, la substitution du fer par des éléments d'alliages tels que le chrome, le molybdène et le vanadium augmente le rapport A (figure II.7).
- Le rapport A tend vers la valeur du rapport A théorique d'un carbure de chrome de type M_7C_3 enrichi en fer. Le carbure Cr_7C_3 a un rapport A de 3.4. Cependant, le fer augmente le rapport A du carbure de chrome (figure II.8).
- Le rapport A tend vers la valeur du rapport A d'un mélange de carbures M_3C et M_7C_3 .

- Aux grandes valeurs de q, trois hypothèses peuvent être émises. En effet, le rapport A peut tendre (figure II.6) :

- Vers la valeur du rapport A théorique du carbure de chrome M_7C_3 enrichi en fer (figure II.8).
- Vers la valeur du rapport A théorique du carbure de fer M_3C enrichi en éléments d'alliages (figure II.7).

- Vers la valeur du rapport A théorique d'un mélange de carbures M_7C_3 et M_3C .

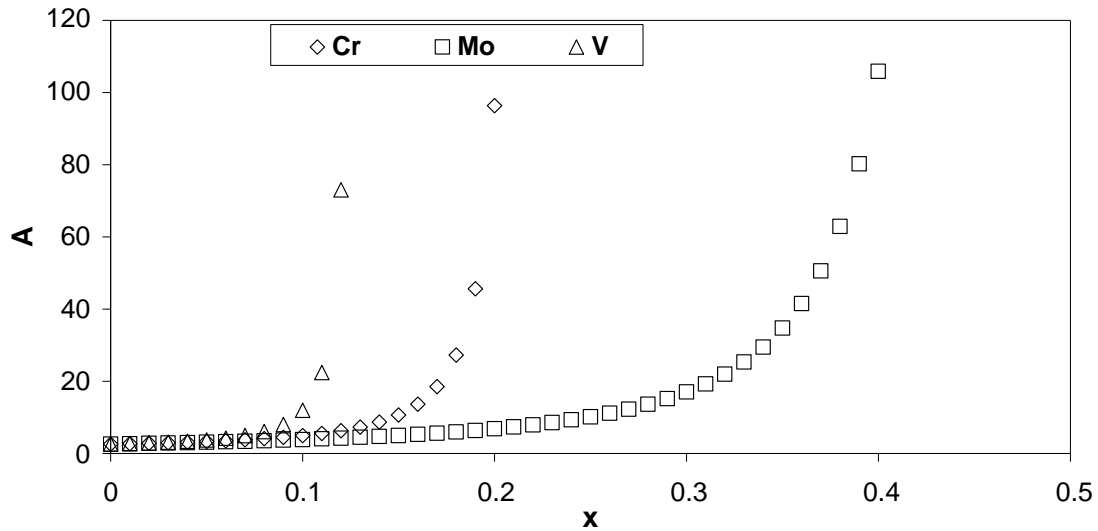


Figure II.7 : Evolution du rapport A en fonction de la teneur en chrome, molybdène et vanadium des carbures $(Fe_{1-x})M_x)_3C$ avec $M = Cr, Mo, V$.

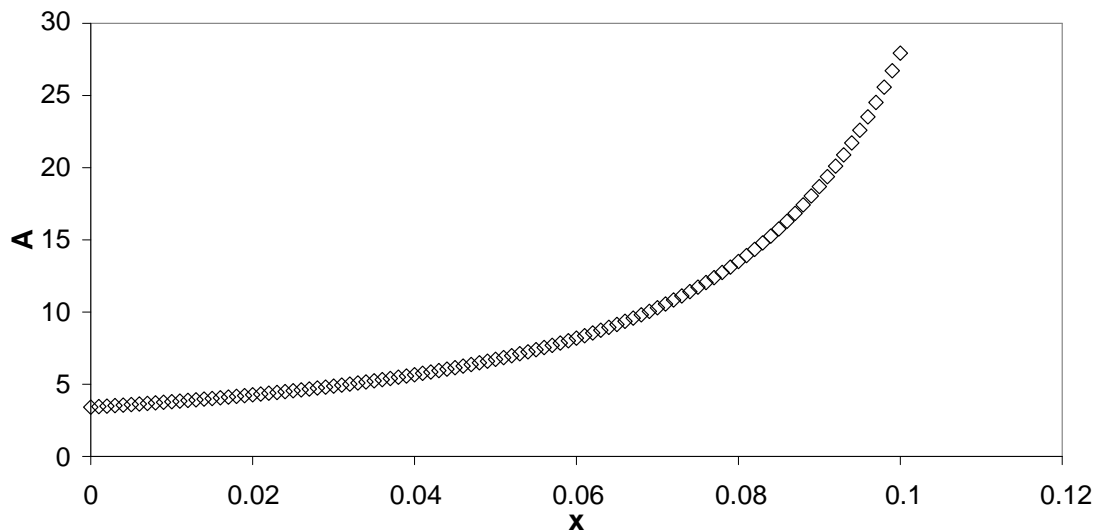


Figure II.8 : Evolution du rapport A en fonction de la teneur en fer des carbures $(Cr_{1-x})Fe_x)_7C_3$.

Il est néanmoins difficile d'en extraire des compositions absolues, que ce soit pour la population 1 ou pour la population 2, car une très faible variation de composition chimique conduit à une forte variation du rapport A. Un rapport A mesuré expérimentalement peut correspondre à plusieurs combinaisons qu'il est nécessaire de départager par des expériences complémentaires (DRX, SAT).

Une expérience complémentaire a été menée en DNPA en analysant un échantillon X38CrMoV5 austénitisé à 980°C pendant 30 minutes et refroidi très rapidement dans de l'eau salée à -2°C. La figure II.9 présente les évolutions du rapport A de la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé air et à l'état trempé eau salée.

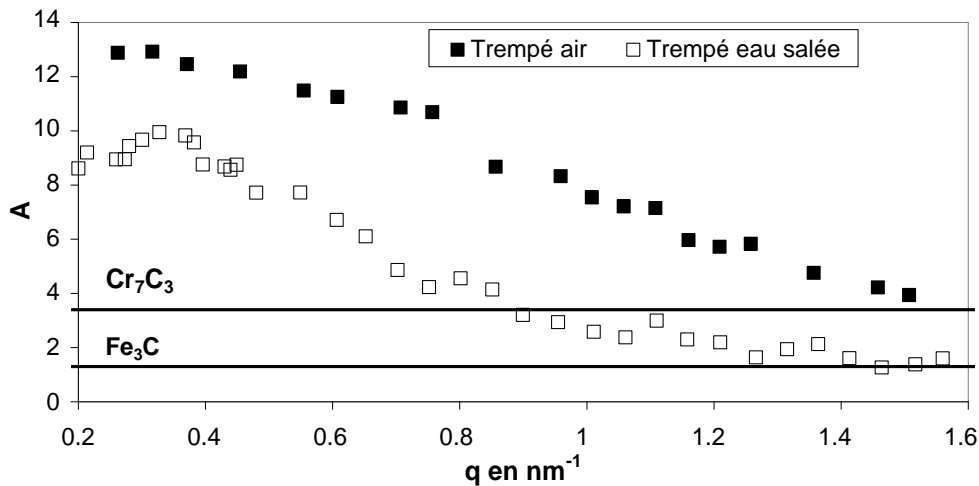


Figure II.9 : Evolution du rapport A en fonction de q de la nuance X38CrMoV5 trempée à l'air et trempée à l'eau salée.

L'analyse de la figure II.9 permet de donner les conclusions suivantes :

- Aux grandes valeurs de q (population 1), le rapport A tend vers le rapport A théorique du carbure Fe_3C . De plus, la fraction volumique de la population 1 après une trempe à l'eau salée est de 0.15%, soit 2 fois plus élevée que la fraction volumique de la population 1 après une trempe à l'air. La vitesse de refroidissement étant beaucoup plus rapide lors de la trempe à l'eau salée, les carbures M_3C ont moins de temps pour précipiter et croître de manière à passer de la population 1 à la population 2. Ceci montrerait que la population 1 à l'état trempé air est constituée de carbures M_3C enrichis en éléments d'alliages.
- Aux petites valeurs de q (population 2), le rapport A est plus faible à l'état trempé eau salée qu'à l'état trempé air. De plus, la fraction volumique de la population 2 après une trempe à l'eau salée est de 2.05%, soit 2.6 fois moins élevée que la fraction volumique de cette même population après une trempe à l'air. Le refroidissement étant plus rapide lors de la trempe à l'eau salée, les carbures M_3C s'enrichissent moins en éléments d'alliages. Ceci indiquerait que la population 2 est probablement constituée de carbures M_3C qui s'enrichissent en éléments d'alliages au cours de la trempe.

II – 1 – 3 Analyse de la précipitation par DRX

La figure II.10 met en évidence les carbures identifiés par DRX sur la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé air. Les carbures identifiés sont les carbures M_3C , M_7C_3 , MC et $M_{23}C_6$.

L'origine de ces carbures est multiple :

- Les carbures M_7C_3 , MC et $M_{23}C_6$ sont des carbures primaires non dissous lors de l'austénitisation. En effet, Dobrzanski et al [38] ont montré la présence de ces carbures après une austénitisation à 1060°C pendant 30 minutes, suivie d'une trempe à l'eau d'un acier X38CrMoV5-1. De plus, la température d'austénitisation a été calculée de manière à obtenir après trempe une fraction molaire de carbures MC de 0.4% [3].
- Les carbures M_3C se sont formés au cours de la trempe, d'après les analyses précédentes menées à la fois en MET et en DNPA. Cependant, l'intensité des pics de diffraction correspondant aux carbures M_3C est assez faible alors que la fraction volumique déterminée par DNPA est de 5.34% (Tableau II.2).

Fraction volumique moyenne après dissolution	Fraction volumique totale de "trous magnétiques" en DNPA
2 %	5.34%

Tableau II.2 : Fractions volumiques de carbures dans la nuance X38CrMoV5 trempée.
Comparaison dissolution/DNPA.

Il existe un facteur 2.5 entre la fraction volumique moyenne déterminée après dissolution et celle déterminée par DNPA. La même procédure de dissolution a été réalisée sur un acier 100Cr6 à l'état recuit. Les carbures identifiés sont des carbures $M_{23}C_6$ et M_3C et la fraction volumique déterminée est de 0.54%. En sachant que la fraction volumique théorique maximale de carbures pouvant se former dans cet acier est de 15.3%, il apparaît que la technique de dissolution ne permet pas la récupération totale des carbures M_3C . La sous-estimation d'un facteur 2.5 de la fraction volumique moyenne des carbures par la méthode de dissolution provient probablement d'une dissolution partielle ou d'une perte lors de la filtration des carbures M_3C au sein de la poudre analysée en DRX.

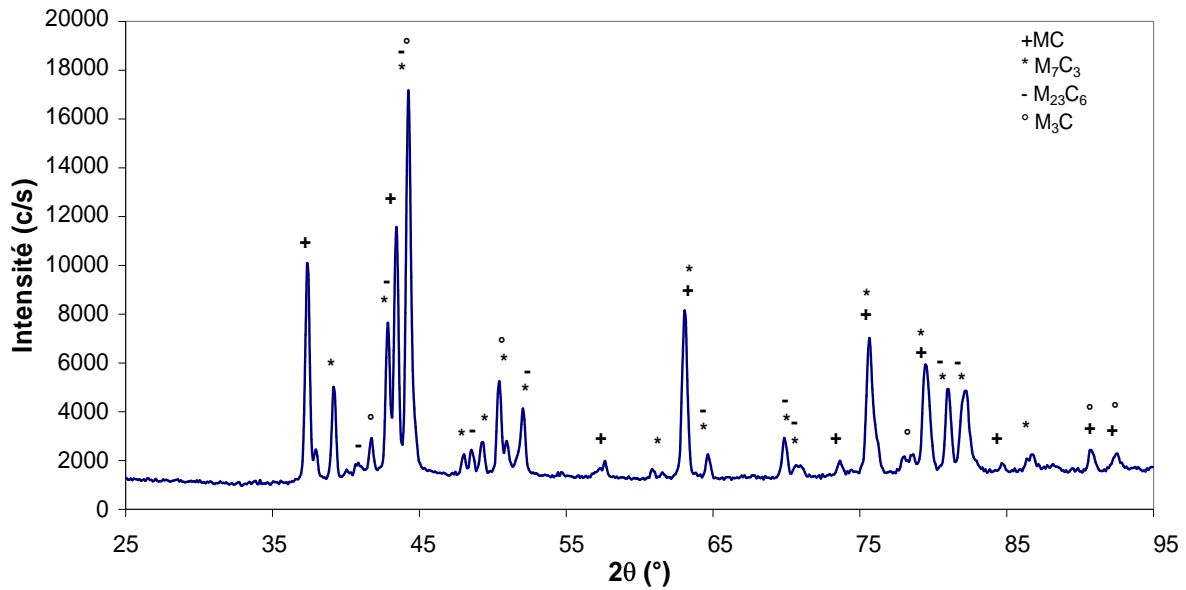


Figure II.10 : Spectre obtenu par DRX sur la nuance X38CrMoV5 trempé à l'air.

II – 1 – 4 Analyse de la précipitation par SAT

Les cartographies en carbone, chrome, molybdène, vanadium et silicium réalisées par SAT (figure II.11) mettent en évidence la présence de régions enrichies en carbone dans la matrice. Le pourcentage de carbone dans ces régions enrichies est compris entre 5 et 8% atomique. Il est également remarquable que les autres éléments d'alliages ne présentent pas ces hétérogénéités (figure II.11). Kalish et al. [39] et Caballero et al. [40] ont suggéré que les atomes de carbone migrent vers les dislocations et constituent des nuages de Cottrell. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Cocharadt et al. [41] qui ont estimé une concentration en carbone comprise entre 6 et 7% atomique. Enfin, Kalish et al. [39] ont montré qu'il est énergétiquement plus favorable que les atomes de carbone ségrègent aux dislocations plutôt que de se trouver dans le réseau du carbure epsilon $Fe_{2.4}C$, carbure pouvant être un précurseur du carbure M_3C . Ces zones enrichies en carbone sont progressivement remplacées par la précipitation des carbures au cours du revenu [24].

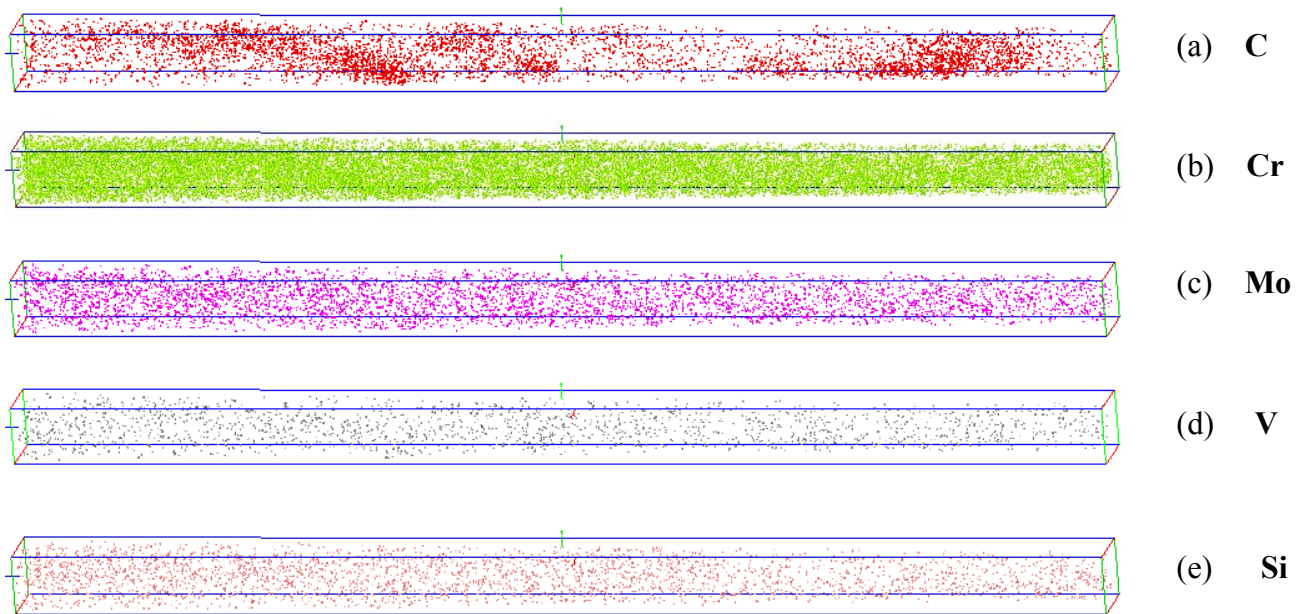


Figure II.11 : Cartographies en carbone (a), en chrome (b), en molybdène (c), en vanadium (d) et en silicium (e) réalisées par SAT sur la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé.
10 x 10 x 200 nm³.

II – 1 – 5 Synthèse des résultats obtenus sur la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé

L'analyse de la précipitation dans la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé a permis de mettre en évidence deux populations de carbures nanométriques :

- La population 1 est constituée de carbures sphériques ($r = 0.98\text{nm}$) qui ont une fraction volumique de 0.08%. Ces résultats sont confirmés par des observations en MET qui ont permis de mettre en évidence de petits précipités (taille inférieure à 5nm) qui ancrent les dislocations. La DNPA a permis de montrer que des carbures de fer de type M_3C précipitent au cours de la trempe.
- La population 2 est une population de carbures allongés qui présentent un demi-axe d'ellipse a de 13.8nm et un taux d'élancement de 5. Cette population présente une fraction volumique de 5.34%. Il a été mis en évidence par MET des précipités allongés situés au sein des lattes de martensite. La diffraction électronique a permis de déterminer que ces carbures étaient des carbures de fer de type M_3C . Ces carbures sont présents en grande quantité dans les lattes et présentent de multiples tailles. De plus, le rapport des contrastes A indique un enrichissement de ces carbures en éléments d'alliages. Ces résultats semblent cohérents avec le fait que la précipitation des carbures M_3C se déroule via une transformation paraéquilibre lors du revenu de la martensite [14]. En effet, il n'y a pas de

redistribution des éléments d'alliages substitutionnels entre la matrice et les carbures M_3C car leurs diffusivités sont très faibles par rapport à la vitesse de déplacement de l'interface matrice/carbures M_3C [26] (tableau II.3).

	%at Fe	%at C	%at Cr	%at Mo	%at V	%at Mn	%at Si
Paraéquilibre	69.29	25.00	4.11	0.52	0.39	0.27	0.42

Tableau II.3 : Calcul réalisé avec MatCalc [42] de la composition des carbures M_3C à l'état paraéquilibre.

Enfin la SAT a également montré la présence d'hétérogénéités en carbone dues à la diffusion du carbone sur les dislocations (nuage de Cottrell). Sachant que la fraction volumique maximale de carbures de fer de type Fe_3C pouvant se former dans cet acier est de 5.53% (tableau II.4), la solution solide n'est plus sursaturée en carbone dès l'état trempé.

Carbures	Fe_3C	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	VC
Fraction volumique théorique maximale (%)	5.53 (C)	5.19 (C)	5.95 (Cr)	0.81 (V)

Tableau II.4 : Fractions volumiques théoriques maximales de carbures susceptibles de se former dans la nuance X38CrMoV5 dans le cas de la présence du carbure indiqué uniquement. L'élément entre parenthèse est l'élément limitant.

II – 2 Evolution de la précipitation au cours du revenu

II – 2 – 1 Analyse en SAT

La figure II.12 présente l'évolution de la distribution des éléments tels que le carbone, le chrome, le molybdène et le vanadium après des revenus de 2h à 400°C et 550°C. Les résultats montrent qu'un revenu de 2h à 400°C n'introduit pas de changement significatif dans la microstructure issue de la trempe même à l'échelle atomique. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés sur un acier 0.98%C–1.46%Si–0.26%Mo–1.26%Cr–0.09%V par Caballero et al. [24]. En effet, Caballero et al. [24] ont montré qu'un revenu de 1h à 400°C n'engendre pas de redistribution des éléments d'alliages entre les carbures M_3C et la matrice. De plus, Thomson et al. [26] ont mis en évidence par sonde atomique tomographique qu'aucune redistribution du chrome, du molybdène et du manganèse n'est observée entre la cémentite et la martensite après un revenu à 350°C durant 187h d'un acier 0.4%C–2.25%Cr–1%Mo.

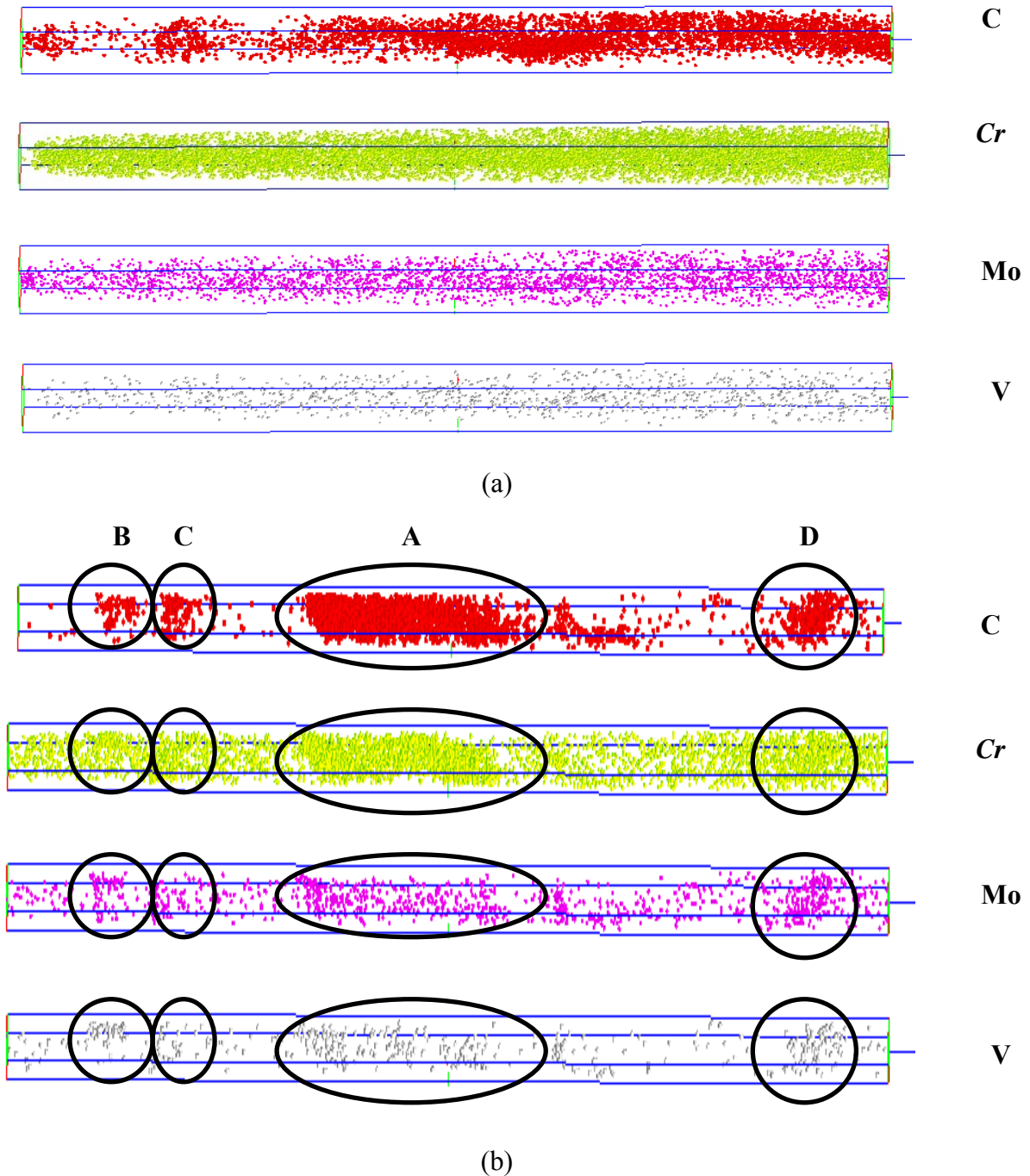


Figure II.12 : Cartographies en carbone, chrome, molybdène et vanadium de la nuance X38CrMoV5 revenu à 400°C (a) et revenu à 550°C (b). 10 x 10 x 200 nm³.

Cependant, au cours d'un revenu de 2h à 550°C, une forte redistribution des éléments d'alliages est mise en évidence. La figure II.13 présente les profils de concentration en éléments d'alliages autour d'un gros amas de carbone noté A. Cet amas A est déterminé comme étant un carbure de fer M_3C car sa teneur en carbone est d'environ 25at%. De plus, un enrichissement en chrome, molybdène et vanadium est mis en évidence dans ce carbure M_3C à l'interface

précipité/matrice. Cet enrichissement à l'interface carbure/matrice a également été mis en évidence par Thomson et al. [26], par Liu et al. [23] ainsi que Caballero et al. [24]. La teneur en chrome atteint 20at% à l'interface et seulement 10at% au cœur de ce carbure. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs établies par Kuo (18at%) [43]. A la composition paraéquilibre, les carbures M_3C présentent une composition en chrome de 4.11at% (tableau II.3). Ceci met en évidence l'enrichissement des carbures M_3C à l'interface avec la matrice lors de leur croissance au cours du revenu, permettant ainsi à ces carbures d'atteindre leur composition d'équilibre [14].

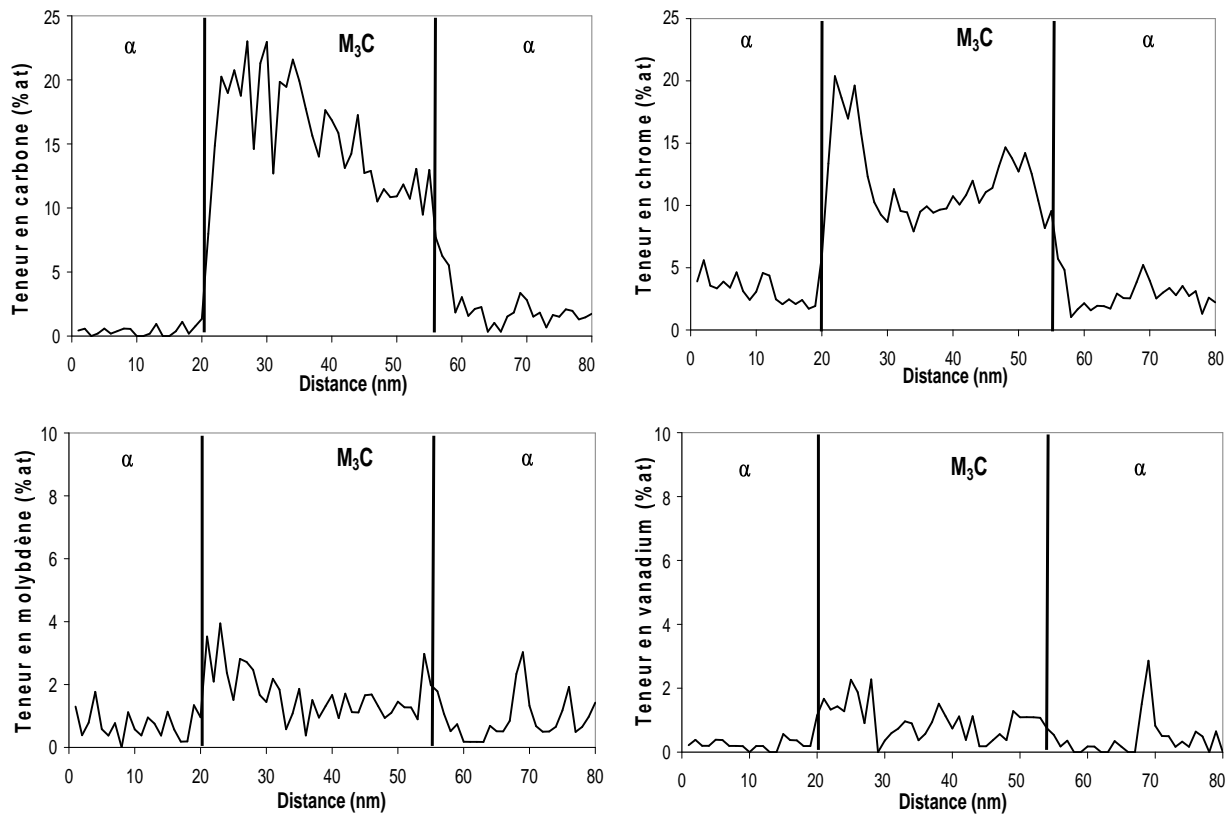


Figure II.13 : Profils de concentration en carbone, chrome, molybdène et vanadium autour du gros amas de carbone A.

La figure II.12 met également en évidence la présence de petits amas de carbone de quelques nanomètres de diamètre (notés B, C et D). Ces amas sont enrichis fortement en chrome, et en moindre mesure en molybdène et en vanadium (figure II.14). De plus, leur rayon est d'environ 2nm et la distance entre les précipités B et C est d'environ 40nm. Leur taille est en accord avec la taille déterminée par DNPA (à 550°C, $r = 1.33\text{nm}$). Enfin, en émettant l'hypothèse que tous les précipités de 4nm sont équidistants de 40nm, la densité de précipités calculée est de $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

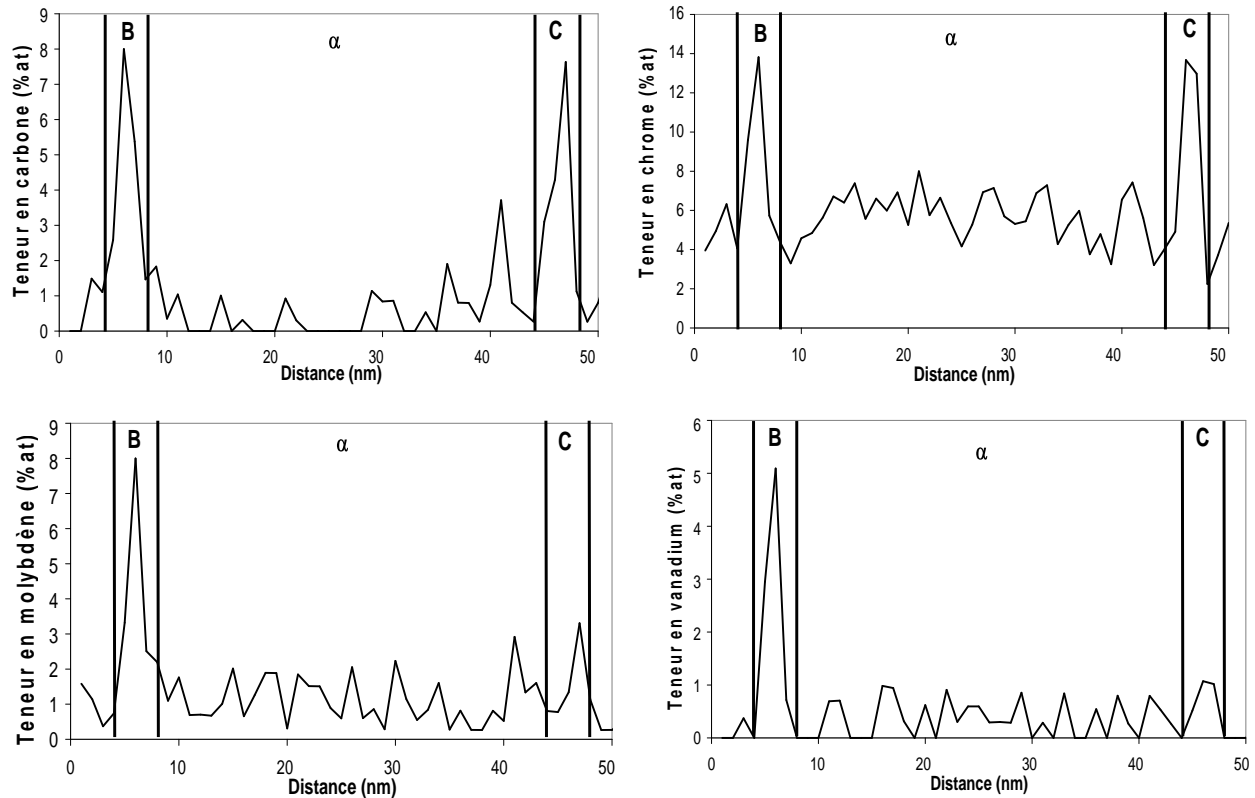


Figure II.14 : Profils de concentration en carbone, chrome, molybdène et vanadium autour des petits amas de carbone B et C.

II – 2 – 2 Analyse en DNPA

Le tableau II.5 présente les évolutions des tailles (r_{p1} et a_{p2}), des demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de tailles (dr_{p1} et da_{p2}), des fractions volumiques (f_{p1} et f_{p2}) et du nombre de précipités (N_{p1} et N_{p2}) des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5. Les fractions volumiques ont été calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques ». De plus, la figure II.15 présente l'évolution des fractions volumiques des deux populations de précipités au cours du revenu. Globalement, il est intéressant de noter que les évolutions des 2 populations de carbures au cours du revenu sont intimement liées. En effet, à partir de 450°C, la forte diminution de la fraction volumique de la population 2 entraîne une forte augmentation de la fraction volumique de la population 1 jusqu'à 550°C. A la température du pic de durcissement secondaire (550°C), la fraction volumique de la population 1 atteint un maximum. Au-delà de 550°C, la diminution de la fraction volumique de la population 1 est observée. Les carbures de cette population vont croître et coalescer, entraînant le passage de ces carbures de la population 1 à la population 2.

Température de revenu (°C)	Population 1				Population 2				
	r_{p1} (nm)	dr_{p1}	f_{p1} (%)	N_{p1} (m ⁻³)	a_{p2} (nm)	da_{p2}	c/a	f_{p2} (%)	N_{p2} (m ⁻³)
20	0.98	0.6	0.08	9.9×10^{22}	13.8	4.4	5	5.34	6.3×10^{20}
200	-	-	-	-	18.8	3.5	6	6.61	6.5×10^{20}
250	-	-	-	-	17.4	4.3	6	5.99	5.9×10^{20}
300	0.84	0.2	0.05	6.7×10^{22}	19.5	1.1	8	5.97	4.4×10^{20}
350	1.35	0.2	0.09	1.1×10^{23}	17.9	1.9	7	5.11	4.3×10^{20}
400	0.93	0.1	0.27	3.4×10^{23}	17.9	2.3	7	5.21	4.4×10^{20}
450	0.90	0.1	0.36	4.7×10^{23}	17.8	4.0	6	5.59	5.5×10^{20}
500	1.34	0.3	0.60	7.8×10^{23}	16.6	3.8	5	3.77	4.4×10^{20}
550	1.33	0.4	1.11	1.4×10^{24}	11.1	3.5	4	2.80	4.1×10^{20}
595	1.70	0.6	1.01	1.3×10^{24}	12.6	3.6	3	3.15	6.2×10^{20}
605	1.64	0.6	0.59	7.7×10^{23}	11.9	4.3	3	3.97	7.8×10^{20}

Tableau II.5 : Evolution de la taille, de la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution de tailles, de la fraction volumique de « trous magnétiques » et de la densité de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5.

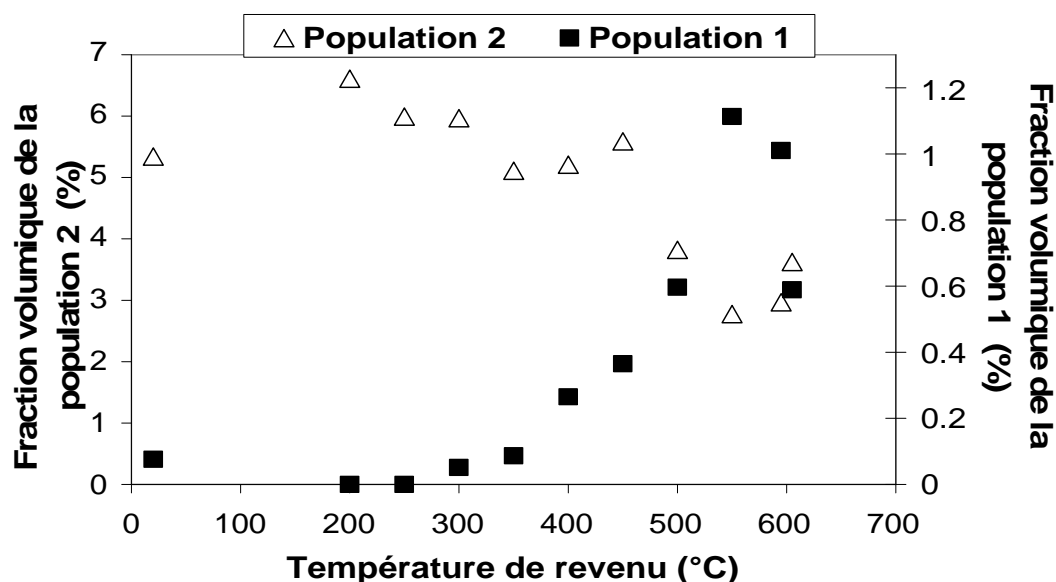


Figure II.15 : Evolution des fractions volumiques calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques » des deux populations de carbures mises en évidence à l'état trempé.

Ces évolutions des fractions volumiques doivent maintenant être corrélées à la nature chimique des précipités, c'est-à-dire à l'évolution du rapport A en fonction de la température de revenu.

II – 2 – 2 – 1 Les premiers stades du revenu : 20°C – 400°C

La SAT a montré qu'un revenu à 400°C pendant 2h n'introduit pas de redistribution des éléments d'alliages de l'acier X38CrMoV5. Le tableau II.6 présente l'évolution du rapport A aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1) pour des revenus réalisés entre 20°C et 400°C pendant 2h. Les valeurs du rapport A correspondent à une moyenne de valeurs de A dans les domaines de q ou diffusent d'une part, la population 1 (grandes valeurs de q) et d'autre part, la population 2 (petites valeurs de q).

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
20	12.4	4.1
200	11	3.6
250	10.6	2.9
300	10.6	3
350	10.4	2.8
400	10.1	3

Tableau II.6 : Evolution du rapport A entre 20°C et 400°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

Aux petites valeurs de q (population 2), le rapport A diminue jusqu'à 400°C. Ceci pourrait s'expliquer par le passage des carbures de la population 1 à la population 2. La croissance des carbures de la population 1 provoquerait une diminution de la teneur moyenne en éléments d'alliage de ces carbures, les carbures M_3C issus de la population 1 étant moins riches en éléments d'alliages que ceux déjà présents dans la population 2. Par ailleurs, Rong et al. [22] ont montré que des carbures M_3C issus de l'autorevenu de la martensite peuvent croître rapidement au cours du revenu. Enfin, le demi-axe d'ellipse a et le nombre de précipités de la population 2 reste constant dans ce domaine de température.

Aux grandes valeurs de q (population 1), le rapport A diminue jusqu'à 250°C puis reste constant jusqu'à 400°C. La fraction volumique et le nombre de précipités de cette population

diminue jusqu'à 250°C mettant ainsi en évidence la croissance des carbures M_3C de la population 1 (figure II.15). Ces observations sont en accord avec les analyses réalisées sur la population 2 aux petites valeurs de q . Cependant, à 300°C, la fraction volumique et le nombre de précipités de la population 1 augmente jusqu'à 400°C (figure II.15). Ceci met en évidence la précipitation de petits carbures. Le rapport A aux grandes valeurs de q (tableau II.6) reste globalement constant entre 300°C et 400°C. Ceci montre la précipitation des carbures M_3C à partir de 350°C. Ces carbures vont alors croître et coalescer rapidement, changeant ainsi de population (passage de la population 1 à la population 2).

II – 2 – 2 – 2 La précipitation des carbures secondaires : 400°C – 550°C

Le tableau II.7 présente les évolutions du rapport A en fonction du vecteur d'onde q pour des revenus réalisés entre 400°C et 550°C.

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
400	10.1	3
450	10.9	4.1
500	11.5	3.9
550	9	3.5

Tableau II.7 : Evolution du rapport A entre 400°C et 550°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

Entre 400°C et 500°C, le rapport A augmente aux petites valeurs de q (population 2). Ceci s'explique par l'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C (figure II.7). La redistribution des éléments d'alliages entre la martensite et les carbures M_3C est ici mise en évidence. Ces observations sont en accord avec les travaux de Caballero et al. [24] qui ont montré la redistribution des éléments d'alliages entre la martensite et les carbures M_3C à partir de 450°C dans un acier 0.98%C–1.46%Si–1.89%Mn–0.26%Mo–1.26%Cr–0.09%V.

De plus, la figure II.15 met en évidence une diminution de la fraction volumique de la population 2 à partir de 450°C. Le demi-axe d'ellipse a et le nombre de précipités de la population 2 commence également à diminuer (tableau II.5). Ceci met en évidence le début de la dissolution des carbures M_3C de la population 2. Shtansky et al. [25] ont montré que la dissolution des carbures M_3C était causée par la saturation de ces carbures en éléments

d'alliages (chrome en particulier). L'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C mis en évidence à partir de 400°C va donc provoquer la dissolution de ces carbures. Ces résultats sont en accord avec les analyses réalisées en SAT, montrant que les carbures M_3C sont enrichis en chrome, molybdène et vanadium, à l'interface avec la matrice après un revenu à 550°C de la nuance X38CrMoV5.

La dissolution des carbures M_3C de la population 2 permet la précipitation plus importante de carbures de la population 1. En effet, la fraction volumique de la population 1 augmente de manière significative à 500°C ($f = 0.60\%$, tableau II.5). Bhadeshia [14] suggère que la précipitation des carbures secondaires débute lorsque les carbures M_3C se dissolvent, ce qui est le cas au-delà de 450°C. De plus, le rapport A aux grandes valeurs de q (population 1) tend vers la valeur du rapport A théorique du carbure Cr_7C_3 (3.4), ce qui montre une précipitation intensive de carbures de chrome de type M_7C_3 à 500°C.

A 550°C, la fraction volumique de la population 1 croît jusqu'à 1.11%. Les carbures présents dans la nuance X38CrMoV5 après un revenu de 2h à 550°C sont les carbures M_7C_3 et M_3C . Les carbures M_7C_3 sont des carbures sphériques ayant un rayon moyen de 1.3nm. Les carbures M_3C sont des carbures allongés ayant un demi – axe d'ellipse a de 11.1nm et une fraction volumique de 2.80%. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Dobrzanski et al. [17] réalisés sur la nuance X40CrMoV5-1.

Enfin, la figure II.16 présente l'évolution du rapport A en fonction de q pour des revenus réalisés à 500°C et 550°C. Il est intéressant de noter, qu'à des valeurs intermédiaires de q (entre $0.8nm^{-1}$ et $1.2nm^{-1}$), le rapport A tend vers la valeur du rapport A théorique des carbures Cr_7C_3 à 550°C. Ceci met en évidence le début de la croissance/coalescence des carbures M_7C_3 à partir de 500°C, qui passent progressivement de la population 1 à la population 2.

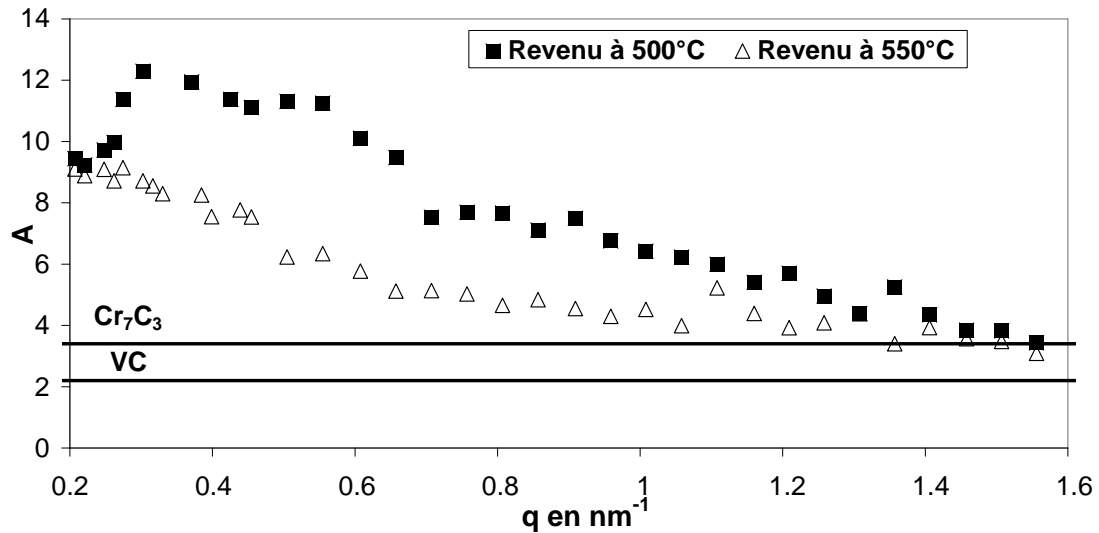


Figure II.16 : Evolution du rapport A en fonction de q après un revenu à 500°C et à 550°C de la nuance X38CrMoV5.

II – 2 – 2 – 3 Coalescence de la précipitation secondaire : $T > 550^{\circ}\text{C}$

La figure II.17 présente l'évolution du rapport A en fonction de q pour un simple revenu réalisé à 550°C et un double revenu à 550°C–605°C sur la nuance X38CrMoV5.

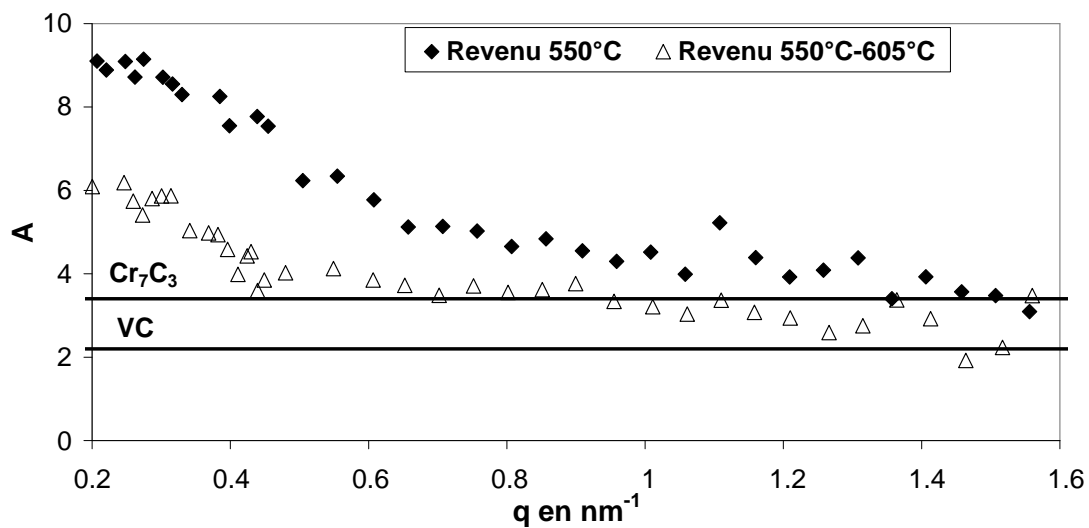


Figure II.17 : Evolution du rapport A en fonction de q après un revenu à 550°C et un double revenu à 550°C-605°C de la nuance X38CrMoV5.

La figure II.17 peut être décomposée en trois parties :

- Aux grandes valeurs de q (population 1), le rapport A diminue et tend vers la valeur du rapport A théorique du carbure VC (2.2). Ce rapport serait le signe d'une précipitation de carbures de vanadium de type MC.

- Aux valeurs de q intermédiaires, le rapport A tend vers la valeur du rapport A théorique du carbure Cr_7C_3 . Ceci met en évidence la croissance et coalescence des carbures M_7C_3 qui coexistent ainsi dans les populations 1 et 2.
- Aux petites valeurs de q (population 2), le rapport A est supérieur au rapport A théorique du carbure Cr_7C_3 . Il a été montré que la croissance des carbures M_7C_3 de la population débute dès $500^\circ C$. Cette diminution du rapport A pourrait s'expliquer par la présence de ces carbures dans la population 2. De plus, Delagnes [1] et Mébarki [2] ont montré que le fer se substitue au chrome dans ces carbures lors de sa croissance. Ceci pourrait expliquer que le rapport A soit plus élevé que le rapport A théorique du carbure Cr_7C_3 (figure II.17). Ces observations sont en accord avec les évolutions de la fraction volumique et de la taille moyenne de la population 2 à $605^\circ C$ ($f = 3.97\%$ et $r = 11.9nm$, tableau II.5), qui serait la conséquence de la croissance/coalescence des carbures M_7C_3 de la population 1.

Le tableau II.8 présente les fractions volumiques calculées en faisant l'hypothèse que la population 1 est uniquement constituée de carbures Cr_7C_3 , soit uniquement de carbures VC, soit un mélange Cr_7C_3 et VC comme le laisse supposer la figure II.17. Ces fractions volumiques sont ensuite comparées aux fractions volumiques calculées à l'aide de la méthode des « trous magnétiques ». Les hypothèses ainsi que le détail des calculs pour établir la loi de mélange utilisée sont présentés référence [3]. La première remarque est que la fraction volumique totale calculée avec la loi de mélange est très proche de la fraction volumique évaluée par la méthode des « trous magnétiques ». Ensuite, il apparaît que la croissance/coalescence des carbures M_7C_3 , qui débute à partir de $500^\circ C$, s'intensifie à $605^\circ C$. Enfin, la précipitation des carbures MC est mise en évidence dès $595^\circ C$. Ces carbures vont également croître et coalescer dès $605^\circ C$.

Etats thermiques	Hypothèse Cr_7C_3	Hypothèse VC	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
	$f_{PCr7C3} (\%)$	$f_{PVC} (\%)$	$f_{PCr7C3,mél} (\%)$	$f_{PVC,mél} (\%)$	$f_{Ptotal,mél} (\%)$	$f_{PTM,pop1} (\%)$
$550^\circ C$	1.1	0.86	-	-	-	1.11
$550^\circ C - 595^\circ C$	1.15	0.9	0.42	0.58	1.00	1.01
$550^\circ C - 605^\circ C$	0.72	0.57	0.11	0.49	0.6	0.59

Tableau II.8 : Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » ($f_{PTM,pop1}$) et les fractions volumiques de VC (f_{PVC}), de Cr_7C_3 (f_{PCr7C3}) et d'un mélange VC + Cr_7C_3 ($f_{Ptotal,mél}$).

II – 2 – 3 Analyse par DRX

L'évolution au cours du revenu des carbures de la nuance X38CrMoV5 par DRX a été étudiée en considérant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics de DRX (Full Width Half Maximum, FWHM) en fonction de la température de revenu. Il a été montré précédemment que les carbures M_3C sont très difficiles à récupérer, en conséquence, ces carbures n'ont pas été pris en compte. Les conclusions essentielles sont les suivantes :

- L'augmentation de l'intensité des pics de VC ainsi que leur élargissement à 595°C mettent en évidence une précipitation de ces carbures. A 605°C, les pics de VC s'affinent montrant la croissance de ces carbures.
- L'élargissement des pics de Cr_7C_3 est constaté dès 450°C et jusqu'à 550°C. Ceci montre que la précipitation des carbures Cr_7C_3 commence aux environs de 450°C et se poursuit jusqu'à 550°C. Enfin, au – delà de 550°C, un affinement des pics est observé mettant en évidence une croissance de ces carbures. Ces résultats sont en accord avec les résultats issus de la DNPA.

A partir des poudres extraites de la matrice, il est possible d'évaluer la fraction massique des précipités dans l'acier. Afin de rapprocher les résultats issus de la dissolution avec ceux obtenus par DNPA, il est nécessaire de calculer la fraction volumique à partir des fractions massiques. La fraction volumique peut s'écrire :

$$f_v^C = f_m^C \cdot \frac{d^{X38CrMoV5}}{d^C} \quad (II.1)$$

Où f_v^C et f_m^C sont respectivement la fraction volumique et la fraction massique du carbure.

$d^{X38CrMoV5}$ et d^C sont respectivement la densité de l'acier et la densité du carbure. En connaissant la nature chimique des carbures présents, il est alors possible d'estimer des fractions volumiques maximale et minimale en déterminant respectivement les fractions volumiques du carbure le moins dense (VC) et le plus dense (Fe_3C) [2].

La figure II.18 présente l'évolution de la fraction volumique moyenne en fonction de la température de revenu. Au cours des premiers stades du revenu, c'est-à-dire entre 20°C et 350°C, la fraction volumique diminue légèrement puis augmente dès 450°C. La précipitation de carbures secondaires identifiés par DNPA comme étant des carbures de chrome de type M_7C_3 , est de nouveau constatée. A 605°C, la fraction volumique est de 7%, valeur qui correspond à la fraction volumique théorique maximale de carbures (tableau II.4, en supposant que tout le

carbone ou bien la totalité des éléments d'alliages a précipité). Au-delà de 605°C, Mébarki [2] a montré que la fraction volumique était constante aux alentours de 7%.

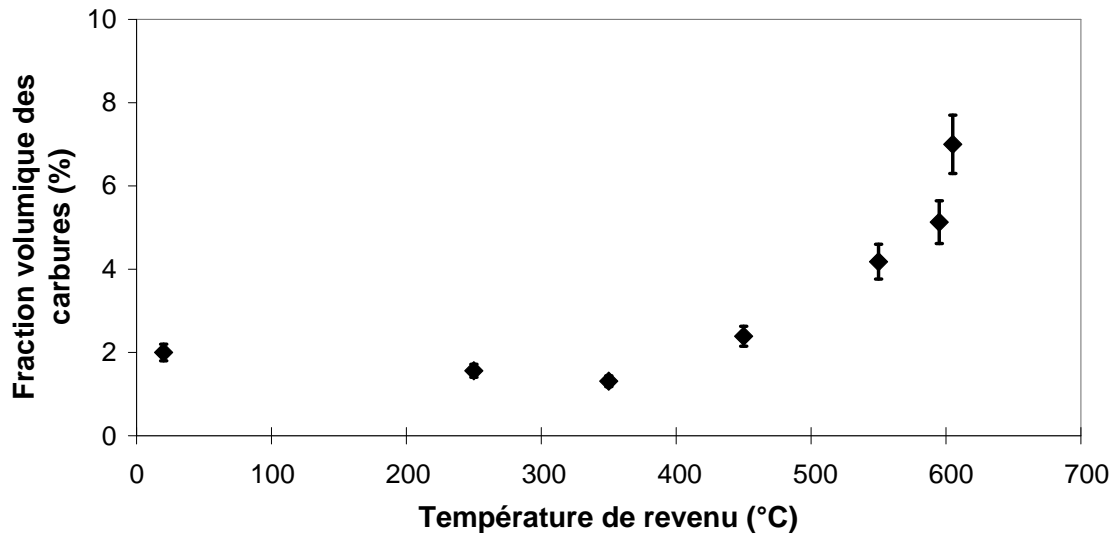


Figure II.18 : Evolution de la fraction volumique des carbures déterminée à l'aide de la méthode de dissolution de la matrice en fonction de la température de revenu.

II – 2 – 4 Evolution de la dureté au cours du revenu

La figure II.19 compare les évolutions de la dureté et du nombre de précipités en fonction de la température de revenu. Le nombre de précipités est le nombre total de carbures des populations 1 et 2 par unité de volume. Il représente le nombre d'obstacles potentiels au mouvement des dislocations.

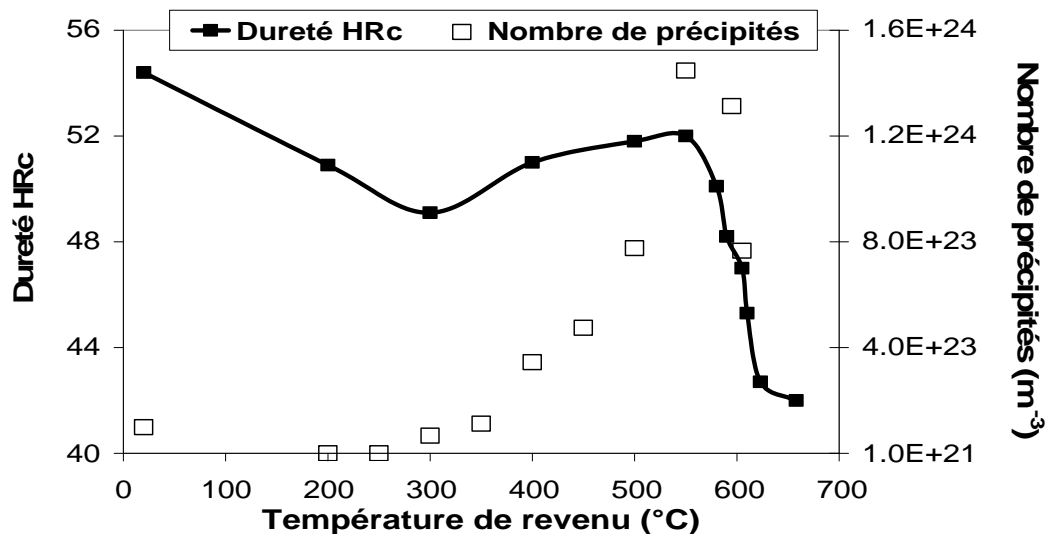


Figure II.19 : Evolution de la dureté et du nombre de précipités en fonction de la température de revenu.

Tout d'abord, la figure II.19 montre que la dureté et le nombre de précipités présentent les mêmes évolutions. De plus, le pic de durcissement secondaire est situé à 550°C lorsque le nombre de précipités atteint un maximum ($1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$). Tous ces éléments montrent le rôle majeur des précipités dans le durcissement de ce matériau.

Il a été montré par DNPA que la forte précipitation des carbures M_3C a fortement désursaturé la martensite en carbone à l'état trempé. Il est alors logique de s'interroger sur le mécanisme de durcissement de la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé. En effet, il existe cinq modes de durcissement [44]:

- Durcissement par dislocations : les dislocations peuvent interagir entre elles soit par interaction entre les champs de contraintes des dislocations situées sur les plans de glissement, soit entre les dislocations et les arbres de la forêt qui constituent des obstacles au mouvement des dislocations [2].
- Durcissement par précipitation : les précipités constituent des obstacles aux dislocations. La contrainte de franchissement dépend de la taille, de la nature et de la fraction volumique des précipités. Ainsi les dislocations qui se trouvent ancrées sur leur parcours par des précipités doivent, pour le franchir, soit le cisailier soit le contourner [45].
- Durcissement par solution solide : il est apporté par le carbone situé dans les sites interstitiels et par les éléments d'alliages présents en substitution [46].
- Contribution du joint de lattes : l'affinement de la taille de lattes dans les aciers martensitiques fournit l'un des plus importants moyens de durcissement lors du traitement thermique des aciers martensitiques [46].
- Durcissement dû aux forces de friction de réseau : cette contribution est généralement négligeable devant l'apport des autres constituants de la microstructure des aciers à haute résistance [2].

Le mode de durcissement par le carbone en solution solide est à exclure car la majorité du carbone disponible en solution solide a contribué à la précipitation des carbures M_3C au cours de la trempe. De plus, il a été établi que les précipités contribuent de manière importante au durcissement car leur évolution est similaire à celle de la dureté. Ce résultat est en accord avec les observations en MET qui ont mis en évidence l'ancrage des dislocations sur des précipités de taille nanométrique.

Cependant la transformation martensitique engendre une densité élevée de dislocations comme le montre la figure II.20. L'interaction entre dislocations est un second mode de durcissement de la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé. Baus et al. [47] ont également mis en évidence que la ségrégation du carbone autour des dislocations contribue à la dureté élevée de la martensite car les atomes de carbone vont entraver le mouvement des dislocations. Les analyses en SAT ont montré des zones enrichies en carbone qui est piégé autour des dislocations. Ceci peut constituer un troisième mode de durcissement de la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé.

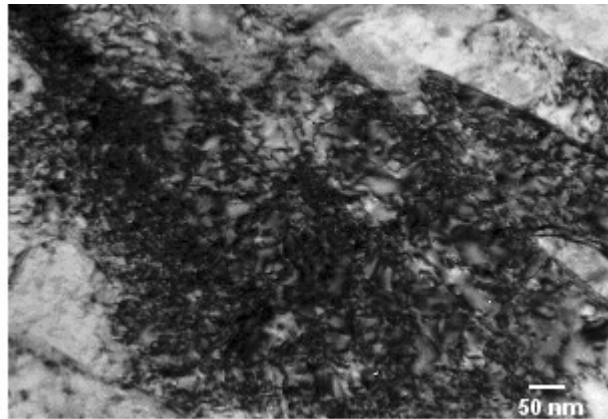


Figure II.20 : Vue d'une aiguille de martensite très chargée en dislocations dans la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé. [2]

II – 3 Discussion et synthèse

Les différentes techniques expérimentales ont permis de montrer les évolutions de deux populations de carbures mises en évidence à l'état trempé dans la nuance X38CrMoV5 : une population sphérique de carbures M_3C (population 1) et une population de carbures allongés de carbures M_3C (population 2).

Aux premiers stades du revenu, c'est-à-dire entre 20°C et 400°C, la DNPA a mis en évidence une croissance/coalescence des carbures M_3C de la population 1. Ces carbures passent alors de la population 1 à la population 2. A partir de 300°C, la DNPA a mis en évidence une précipitation de carbures M_3C qui va également rapidement croître jusqu'à 400°C. Ces résultats sont en accord avec les analyses réalisées par SAT, qui n'ont montré aucun changement au niveau atomique des éléments entre l'état trempé et revenu à 400°C dans les zones observées.

Entre 400°C et 500°C, la DNPA a montré un enrichissement des carbures M_3C de la population 2. De nombreux auteurs [13, 14, 16] font état d'un enrichissement des carbures M_3C en éléments d'alliages (chrome et molybdène) aux cours des premiers stades du revenu. De plus, la SAT a permis de montrer que les carbures M_3C étaient enrichis en chrome, molybdène et vanadium à l'interface avec la martensite.

A 500°C, la dissolution des carbures M_3C de la population 2 a également été montrée. En effet, l'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C conduit à une sursaturation de ces carbures qui ont tendance à se dissoudre, car la solubilité des éléments d'alliages est limitée dans ces carbures [23]. Kuo [43] a montré que la solubilité du chrome dans les carbures M_3C est d'environ 18 at% alors que Janovec et al. [48] ont mesuré une teneur en chrome pouvant varier de 21 à 32 at%. La teneur en chrome déterminée par SAT peut atteindre 20 at%, ce qui est en accord avec les résultats de Kuo [43]. La dissolution des carbures M_3C va libérer du carbone, favorisant ainsi la précipitation de carbures secondaires M_7C_3 . Il est établi que les carbures M_3C jouent le rôle de « puits » de carbone pour la précipitation secondaire, montrant ainsi leur rôle majeur sur la séquence de précipitation dans des aciers martensitiques.

Les mesures réalisées par SAT établissent l'enrichissement des carbures M_7C_3 en molybdène et vanadium. La température de début de précipitation déterminée en DNPA est en accord avec celle établie par DRX (500°C). Ces résultats sont également en accord avec les travaux de Dobrzanski et al. [17] sur un acier X40CrMoV5-1. En effet, la température de dissolution des carbures M_3C et de la précipitation des carbures M_7C_3 est estimée par ces auteurs à 480°C. La différence de 20°C peut s'expliquer par la teneur plus élevée en molybdène dans l'acier X40CrMoV5-1, car le molybdène favorise la dissolution des carbures M_3C [33]. Enfin, un début de croissance des carbures M_7C_3 est constaté dès 550°C par DRX et DNPA.

La précipitation des carbures M_7C_3 débute à 500°C. En revanche, les résultats obtenus ne permettent pas d'avoir accès aux sites de germination de ces carbures. La littérature est peu abondante sur cette question. Cependant, Kuo [43] a établi que la germination séparée des carbures M_7C_3 est improbable car la matrice ne contient plus assez de chrome. De plus, Krzanowski [16] a montré par MET la germination in-situ des carbures M_7C_3 dans un acier 0.15%C- 5%Cr-1.5%Mo-1.25%W-1%Si-0.5%V-0.3%Mn. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Beech et al. [20] qui ont montré que les carbures M_3C sur le point de se dissoudre constituent des zones suffisamment riches en chrome pour que les carbures M_7C_3 puissent

germer. Il est difficile de conclure formellement à travers cette étude sur le type de germination des carbures M_7C_3 .

A 550°C, les carbures mis en évidence dans la nuance X38CrMoV5 sont les carbures sphériques M_7C_3 et les carbures allongés M_3C . Les carbures M_7C_3 présentent un rayon moyen de 1.33nm et une fraction volumique de 1.11%. Les carbures M_3C présentent un demi-axe d'ellipse moyen de 11.1nm et une fraction volumique de 2.80%. Le nombre total de précipités atteint un maximum à 550°C, température du pic de durcissement secondaire de la nuance X38CrMoV5. Il est alors intéressant d'établir quel carbure participe le plus au durcissement à la température du pic de durcissement secondaire. Le tableau II.9 illustre la densité et la distance moyenne entre précipités pour les deux populations préalablement déterminées en DNPA. Ce tableau montre que la population 1 (carbures de chrome de type M_7C_3) présente une densité de précipités environ 10^4 fois plus élevée que celle de la population 2 (carbures de fer de type M_3C). Etant donné que l'adoucissement de la martensite durant le revenu est essentiellement causé par un réarrangement de la structure de dislocations issues de la trempe [49], la population 1 semble constituer l'obstacle prépondérant au mouvement des dislocations.

	Population 1	Population 2
r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.33	11.1
f_v (%)	1.11	2.80
N (m ⁻³)	1.4×10^{24}	4.1×10^{20}
d (nm)	22	113

Tableau II.9 : Relation entre les deux populations de carbures, la fraction volumique des précipités (f_v), la densité de particules (N) et la distance inter-particules

$$(d = 1.18 * r \sqrt{2\pi / 3 f_v} \text{ [50]}) \text{ à } 550^\circ\text{C}.$$

Enfin, au – delà du pic de durcissement secondaire (550°C), la précipitation de carbures de vanadium de type MC apparaît dès 595°C. Cette observation est en accord avec les analyses de Michaud [3] sur la nuance X38CrMoV5 double revenu 550°C – 595°C et 550°C – 605°C. En effet, Michaud [3] a établi que les carbures de type MC constituent majoritairement la population 1. De nombreux auteurs [33, 51, 52] ont mis en évidence que la germination des carbures MC est une germination séparée, c'est-à-dire, que ces carbures germent à des endroits énergétiquement favorables tels que les dislocations ou les joints de lattes. Il est difficile de conclure à travers cette étude sur la germination séparée des carbures MC. Il serait nécessaire

de mener des expériences de SAT ou de MET à haute résolution pour établir ce type de germination. Cependant, Michaud [3] a montré que la germination des carbures de vanadium peut avoir lieu sur des zones enrichies en vanadium dans la martensite. En effet, lors de la redissolution incomplète de ces carbures pendant l'austénitisation de l'acier X38CrMoV5, la distance de diffusion du vanadium dans l'austénite à 990°C est inférieure à la distance entre les carbures MC non dissous [3]. Il en résulte alors des hétérogénéités de concentration en vanadium dans la martensite, sites favorables à la germination des carbures de vanadium [3]. La DNPA et la DRX ont également montré la croissance des carbures MC dès 605°C. Enfin, la croissance des carbures M_7C_3 établie à partir de 500°C, s'intensifie à 605°C.

Le tableau II.10 met en évidence la croissance/coalescence des carbures de la population 1. Ce phénomène va provoquer une augmentation des distances entre les carbures de la population 1.

	550°C - 595°C		550°C - 605°C	
	Population 1	Population 2	Population 1	Population 2
r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.7	12.6	1.64	11.9
f_v (%)	1.01	3.15	0.59	3.97
N (m ⁻³)	1.3×10^{24}	6.2×10^{20}	7.7×10^{23}	7.8×10^{20}
d (nm)	29	121	39	102

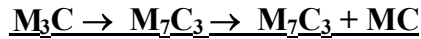
Tableau II.10 : Relation entre les deux populations de carbures, la fraction volumique des précipités (f_v), la densité de particules (N) et la distance inter-particules ($d = 1.18 * r \sqrt{2\pi/3f_v}$) [50] après un double revenu de la nuance X38CrMoV5.

Le tableau II.11 présente une synthèse de l'évolution des différents carbures mis en évidence au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5.

Carbures	Trempé air	200°C - 450°C	500°C	550°C	605°C
M_3C	1 et 2	1 et 2	2	2	-
M_7C_3	-	-	1	1 et 2	1 et 2
MC	-	-	-	-	1 et 2

Tableau II.11 : Distribution des différents précipités parmi la population 1 (1) et la population 2 (2) mis en évidence expérimentalement en fonction de la température de revenu.

A la suite de toutes les analyses réalisées dans ce chapitre, la séquence de précipitation secondaire au cours du revenu de la nuance de référence X38CrMoV5 peut être établie :



Il a été mis en évidence que la dissolution des carbures M_3C joue un rôle majeur dans la séquence de précipitation au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5. Il devient alors intéressant d'étudier l'influence d'éléments d'alliages, tels que le nickel, le molybdène, le vanadium et le cobalt, sur la dissolution de ces carbures. En effet, jouer sur la température de début de dissolution de ces carbures peut permettre de décaler le pic de durcissement secondaire, d'une part vers les plus hautes duretés et, d'autre part, vers les plus hautes températures de revenu.

III – Influence des éléments d'alliages sur la précipitation secondaire

III – 1 Influence du nickel

L'influence du nickel a été étudiée en comparant les résultats obtenus sur la nuance NiNi (2.93% de Ni) aux résultats obtenus sur la nuance de référence X38CrMoV5.

III – 1 – 1 Etat trempé air

La modélisation des intensités diffusées obtenues par DNPA a été réalisée à partir des mêmes hypothèses formulées pour la nuance X38CrMoV5. Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

- La population 1 est constituée de carbures sphériques présentant un rayon moyen de 1.65nm et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 0.19%.
- La population 2 est constituée de carbures elliptiques présentant un demi-axe a de 14.7nm avec un taux d'élancement de 6 et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 5.06%.

De plus, le tableau II.12 présente une comparaison des fractions volumiques des populations 1 et 2 calculées par la méthode « des trous magnétiques » après une austénitisation et une trempe à l'air des nuances X38CrMoV5 et NiNi. Il apparaît que le nickel augmente la fraction volumique de la population 1 d'un facteur 2 alors qu'il n'a aucune incidence sur la fraction volumique de la population 2.

	Température d'austénitisation	Population 1	Population 2
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	980 °C	0.08	5.34
NiNi	1000 °C	0.19	5.06

Tableau II.12 : Fractions volumiques calculées par la méthode des « trous magnétiques » des populations 1 et 2 dans les nuances X38CrMoV5 et NiNi trempées à l'air.

Enfin, la figure II.21 compare l'évolution du rapport A en fonction de q des nuances X38CrMoV5 et NiNi trempées à l'air. Aux grandes valeurs de q (population 1) mais aussi aux petites valeurs de q (population 2), le rapport A est légèrement plus faible dans la nuance NiNi. Sachant que les 2 populations de carbures mises en évidence dans la nuance X38CrMoV5 sont des carbures M_3C , le plus faible rapport A montrerait ainsi une diminution de la composition moyenne en éléments d'alliages des carbures M_3C .

La température M_s de la nuance NiNi a été mesurée par dilatométrie à 250°C ($M_s=370^\circ\text{C}$ dans la nuance X38CrMoV5). En effet, le nickel améliore la trempabilité des aciers [13]. Du fait de la diminution de la température M_s , les carbures ont moins le temps de croître lors de la trempe et donc de s'enrichir en éléments d'alliages. Ce phénomène est probablement à l'origine de la diminution du rapport A dans la nuance NiNi, aux petites et grandes valeurs de q (figure II.21). De plus, la fraction volumique totale (population 1 + population 2) dans la nuance NiNi reste dans l'ordre de grandeur de la fraction volumique totale calculée dans la nuance X38CrMoV5. Ce résultat semble contredire les travaux de Irvine et al. [52] qui ont montré dans un acier 0.1%C-12%Cr-1.5%Mo-0.3%V que l'ajout de nickel rend moins favorable l'autorevenu de la martensite lors de la trempe, du fait de la diminution de la température M_s .

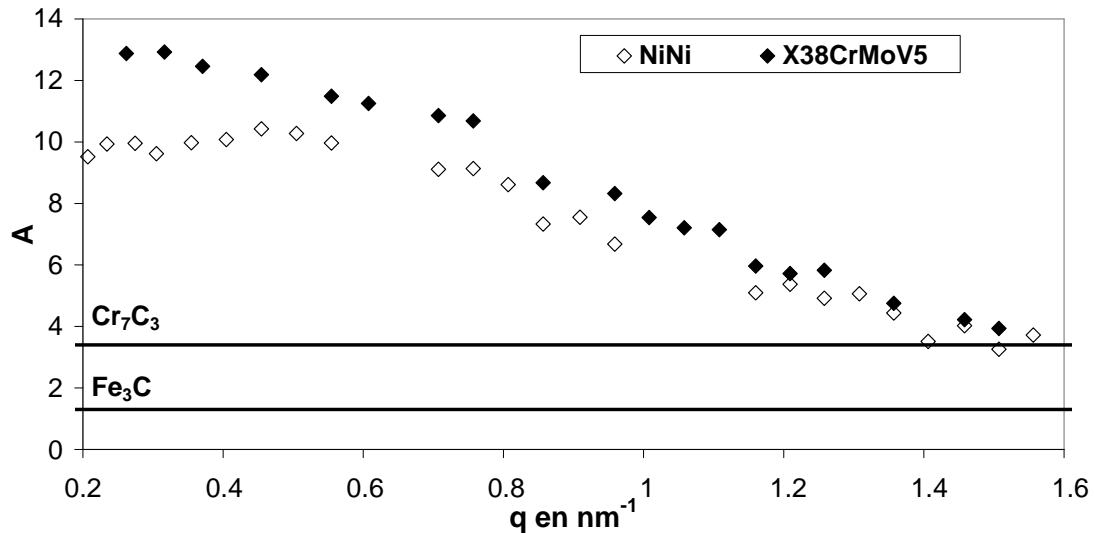


Figure II.21 : Evolution du rapport A en fonction de q des nuances X38CrMoV5 et NiNi trempées à l'air.

III – 1 – 2 Etat revenu

Le tableau II.13 présente les évolutions au cours du revenu des populations 1 et 2 en termes de tailles, de fractions volumiques et de nombres de précipités. De plus, la figure II.22 présente l'évolution des fractions volumiques des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance NiNi.

Comparativement à la nuance X38CrMoV5, les mêmes évolutions des deux populations sont globalement observées. Cependant, à 550°C, la fraction volumique de la population 1 dans la nuance NiNi est supérieure d'un facteur 1.4 par rapport à celle de la nuance X38CrMoV5. La taille des précipités des populations 1 et 2 reste dans le même ordre de grandeur que dans la nuance X38CrMoV5. Enfin, au-dessus de 550°C, la fraction volumique de la population 1 chute plus rapidement que celle de la nuance X38CrMoV5.

Température de revenu (°C)	Population 1				Population 2				
	r_{p1} (nm)	dr_{p1}	f_{p1} (%)	N_{p1} (m ⁻³)	a_{p2} (nm)	da_{p2}	c/a	f_{p2} (%)	N_{p2} (m ⁻³)
20	1.65	0.3	0.19	1.9×10^{23}	14.7	6.5	6	5.06	4.7×10^{20}
200	1.04	0.4	0.18	1.8×10^{23}	16.1	7.0	7	5.60	4.4×10^{20}
250	1.40	0.3	0.09	9.3×10^{22}	19.7	7.0	8	5.96	4.1×10^{20}
300	1.43	0.3	0.08	7.8×10^{22}	24.2	1.7	8	6.11	4.2×10^{20}
350	0.85	0.2	0.24	2.3×10^{23}	21.7	2.2	7	5.69	4.5×10^{20}
400	1.00	0.3	0.21	2.1×10^{23}	20.2	3.5	6	5.43	5.0×10^{20}
450	1.51	0.1	0.42	4.1×10^{23}	16.4	6.4	5	5.35	5.9×10^{20}
500	1.43	0.3	1.09	1.1×10^{24}	11.8	5.5	4	4.16	5.8×10^{20}
550	1.40	0.5	1.55	1.5×10^{24}	7.9	3.8	3	3.29	6.1×10^{20}
587	1.72	0.6	0.93	9.1×10^{23}	10.2	4.2	1	4.72	2.6×10^{21}

Tableau II.13 : Evolution des tailles, des demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de tailles, des fractions volumiques et de la densité de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance NiNi.

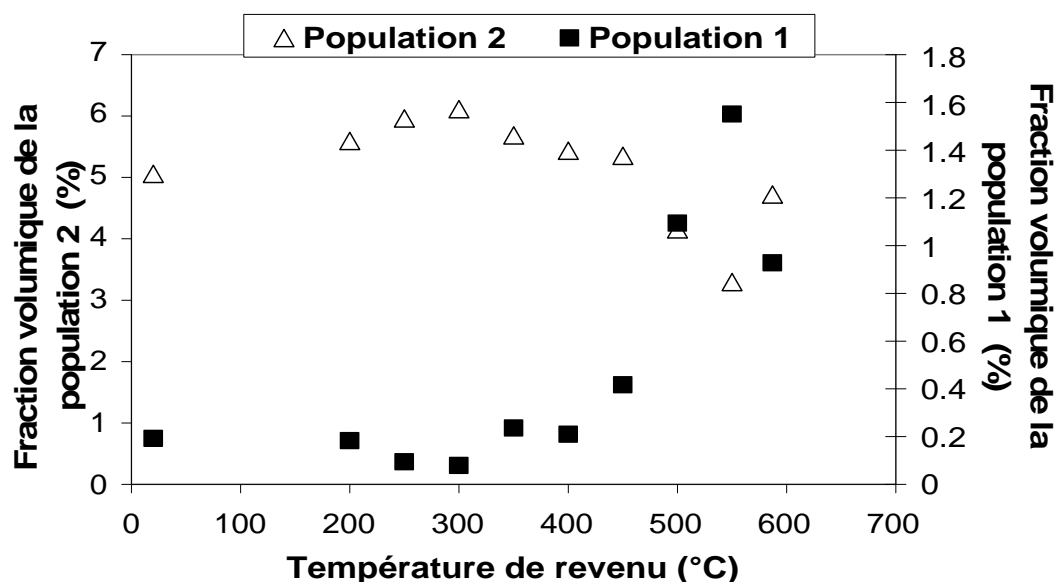


Figure II.22 : Evolution des fractions volumiques des deux populations de carbures calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques ».

L'évolution du rapport A au cours du revenu de la nuance NiNi est similaire à celle observée au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5 (tableau II.14). En effet :

- Entre 20°C et 400°C, le rapport A diminue jusqu'à 400°C aux petites valeurs de q (population 2). Ceci met en évidence une diminution de la concentration moyenne en éléments d'alliages des carbures M_3C de la population 2. Cette évolution du rapport A est la conséquence de la croissance des carbures M_3C de la population 1. Ces phénomènes avaient également été observés au cours du revenu entre 20°C et 400°C de la nuance X38CrMoV5.
- Entre 400°C et 500°C, le rapport A augmente jusqu'à 500°C aux petites valeurs de q (population 2). Comme dans la nuance X38CrMoV5, ceci met en évidence un enrichissement des carbures M_3C de la population 2. Cet enrichissement va provoquer une saturation en éléments d'alliages des carbures M_3C de la population 2, entraînant leur dissolution à 500°C. Cette dissolution permet la précipitation de carbures secondaires de type M_7C_3 , les carbures M_3C cédant leur carbone.

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
20	10	3.6
200	9	4.1
250	9.4	3.7
300	9	2.5
350	8.6	4.4
400	7.9	3.1
450	8.3	4.1
500	9.1	3.9
550	8.5	3.2

Tableau II.14 : Evolution du rapport A entre 20°C et 550°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

- A 550°C, le tableau II.15 met en évidence un double effet du nickel. Tout d'abord, le nickel permet une précipitation plus importante de carbures M_7C_3 à 550°C. De plus, il apparaît que le nickel diminue la température de début de précipitation des carbures MC. En effet, la fraction volumique des carbures MC calculée à l'aide d'une loi de mélange est de 0.16%. Irvine et al. [53] ont établi que le nickel diminue la solubilité du carbone dans la solution solide favorisant ainsi la précipitation des carbures secondaires. Les carbures

présents après un revenu de 2h à 550°C de la nuance NiNi sont les carbures M_7C_3 , MC et M_3C . Les carbures M_7C_3 et MC sont des carbures sphériques ayant un rayon moyen de 1.4nm. Les carbures M_3C sont des carbures allongés ayant un demi-axe a de 7.9nm (tableau II.13).

	Traitement thermique	Population 1				Population 2
		"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	f_{Cr7C3} (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total, mél}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C	1.11	1.10	-	1.10	2.80
NiNi		1.55	1.38	0.16	1.54	3.29

Tableau II.15 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un revenu à 550°C réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et NiNi. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

- Au-dessus de 550°C, la fraction volumique des carbures M_7C_3 (tableau II.16) diminue plus rapidement que dans la nuance X38CrMoV5 alors que le deuxième revenu est réalisé à une température moins élevée (587°C pour la nuance NiNi). La population 2 présente alors une fraction volumique plus élevée dans la nuance NiNi que dans la nuance X38CrMoV5. Les carbures MC continuent de précipiter à 587°C. Ces observations sont en accord avec les travaux de Vodarek et al. [30] qui ont montré que le nickel accélère la coalescence des carbures de chrome.

	Traitement thermique	Population 1				Population 2
		"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	f_{Cr7C3} (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total, mél}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C / 595°C	1.01	0.42	0.58	1.00	3.15
	550°C / 605°C	0.59	0.11	0.49	0.60	3.97
NiNi	550°C / 587°C	0.93	0.49	0.55	1.04	4.72

Tableau II.16 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un double revenu réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et NiNi. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

III – 1 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu

La figure II.23 compare les évolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu dans les nuances X38CrMoV5 et NiNi.

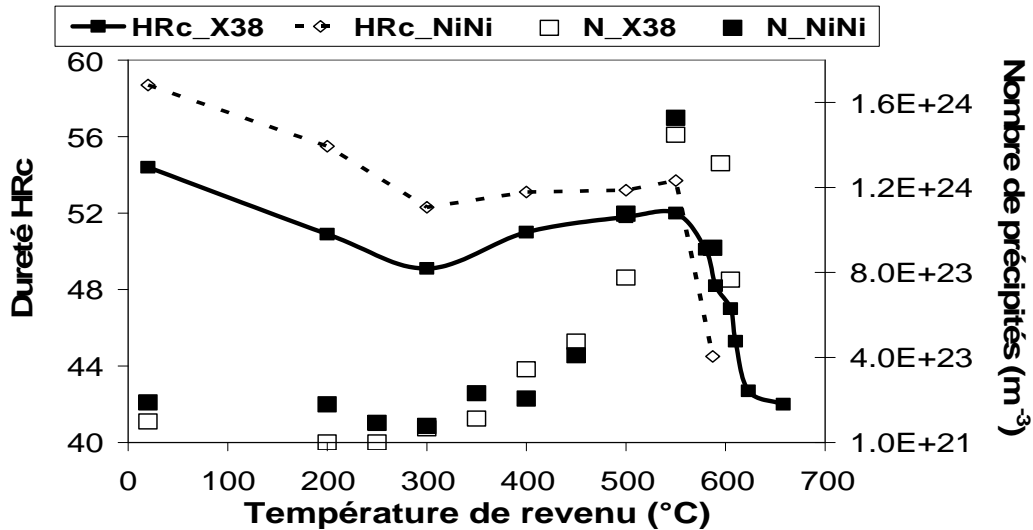


Figure II.23 : Evolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu des nuances X38CrMoV5 et NiNi.

Tout d'abord à l'état trempé, la dureté de la nuance NiNi est plus élevée que celle de la nuance X38CrMoV5. En effet, le nombre de précipités est supérieur d'un facteur 1.9 dans la nuance NiNi par rapport à la nuance X38CrMoV5. Cependant, l'augmentation de la dureté peut aussi s'expliquer par le fait que le nickel contribue au durcissement par solution solide [27]. Ces deux modes de durcissement sont donc à prendre à compte pour expliquer l'augmentation de la dureté à l'état trempé dans la nuance NiNi par rapport à la nuance X38CrMoV5.

Au cours du revenu, l'évolution de la dureté dans la nuance NiNi est similaire à celle observée dans la nuance X38CrMoV5. En effet, l'évolution de la dureté est directement liée à l'évolution du nombre de précipités, comme cela a été mis en évidence dans la nuance X38CrMoV5. Cependant, à 550°C, le durcissement est plus important dans la nuance NiNi que dans la nuance X38CrMoV5. En effet, le nombre de précipités dans la nuance NiNi est légèrement plus élevé comparativement à la nuance X38CrMoV5. De plus, il a été mis en évidence la précipitation de carbures MC à 550°C dans la nuance NiNi. Ces carbures présentent un pouvoir durcissant important [54]. La contribution des carbures MC à l'augmentation de la dureté dans la nuance NiNi est donc fortement probable. Le nickel modifie le pic de

durcissement secondaire vers des duretés plus importantes. Par contre, il est difficile d'établir dans cette étude si le pic est décalé en température.

Enfin, au-delà du pic de durcissement secondaire, la dureté de la nuance NiNi chute dès 587°C, température du deuxième revenu. En effet, le nombre de précipités dans la nuance NiNi diminue fortement comparativement à la nuance X38CrMoV5. Il a été montré précédemment que le nickel favorise la croissance des carbures M_7C_3 . Cette chute de dureté peut donc s'expliquer par une augmentation de la vitesse de croissance/coalescence des carbures secondaires.

III – 2 Influence du molybdène

L'influence du molybdène a été étudiée en comparant les résultats obtenus sur la nuance Mo (1.83% de Mo) aux résultats obtenus sur la nuance de référence X38CrMoV5.

III – 2 – 1 Etat trempé air

La modélisation des intensités diffusées obtenues par DNPA a été réalisée à partir des mêmes hypothèses formulées pour la nuance X38CrMoV5. Les résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

- La population 1 est constituée de carbures sphériques présentant un rayon moyen de 1.64nm et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 0.08%.
- La population 2 est constituée de carbures elliptiques présentant un demi-axe d'ellipse a de 11.6nm avec un taux d'élancement de 3 et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 5.22%.

Le tableau II.17 compare les fractions volumiques des populations 1 et 2 obtenues sur les nuances X38CrMoV5 et Mo après une trempe à l'air. Les deux nuances présentent les mêmes fractions volumiques que ce soit pour la population 1 ou pour la population 2.

	Température d'austénitisation (°C)	Population 1	Population 2
		$f_{pTM,pop1}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	980	0.08	5.34
Mo	1005	0.09	5.22

Tableau II.17 : Fractions volumiques calculées par la méthode des «trous magnétiques» des populations 1 et 2 dans les nuances X38CrMoV5 et Mo trempées à l'air.

Enfin, la chimie des précipités peut s'apprécier en comparant l'évolution du rapport A en fonction de q pour les nuances X38CrMoV5 et Mo à l'état trempé (figure II.24). Le rapport A ne présente pas de différence que ce soit aux petites valeurs de q (population 2) ou aux grandes valeurs de q (population 1). En effet, la température M_s des deux nuances étant voisine (350°C pour la nuance Mo), aucune différence de composition chimique des précipités n'est observée entre les deux nuances.

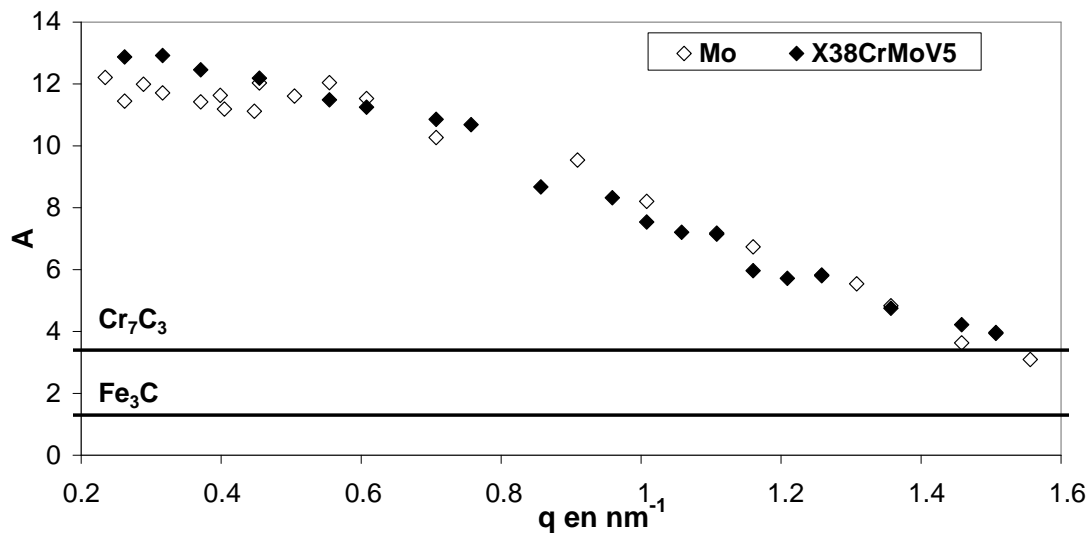


Figure II.24 : Evolution du rapport A en fonction de q des nuances X38CrMoV5 et Mo trempées à l'air.

III – 2 – 2 Etat revenu

Le tableau II.18 présente les évolutions des tailles, des distributions de tailles, des fractions volumiques, et du nombre de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance Mo. De plus, la figure II.25 présente l'évolution des fractions volumiques des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance Mo.

Comparativement à la nuance X38CrMoV5, la fraction volumique de la population 2 chute à partir de 450°C dans la nuance Mo (au lieu de 500°C dans la nuance X38CrMoV5). De plus, la fraction volumique de la population 1 dans la nuance Mo à 550°C est supérieure d'un facteur 1.4. Les tailles des précipités des populations 1 et 2 sont semblables à celles observées dans la nuance X38CrMoV5. Enfin, au-dessus de 550°C, la fraction volumique de la population 1 diminue moins rapidement que celle de la nuance X38CrMoV5.

Température de revenu (°C)	Population 1				Population 2				
	r_{p1} (nm)	dr_{p1}	f_{p1} (%)	N_{p1} (m ⁻³)	a_{p2} (nm)	da_{p2}	c/a	f_{p2} (%)	N_{p2} (m ⁻³)
20	1.64	0.2	0.09	9.7×10^{22}	11.6	4.7	3	5.22	2.0×10^{21}
200	0.98	0.1	0.09	9.9×10^{22}	12.9	4.8	4	6.03	1.8×10^{21}
250	1.78	0.2	0.08	8.6×10^{22}	13.3	4.1	4	4.51	1.3×10^{21}
300	-	-	-	-	16.5	2.8	4	5.58	1.6×10^{21}
350	1.22	0.8	0.12	1.4×10^{23}	16.3	3.6	4	4.65	1.4×10^{21}
400	0.73	0.3	0.22	2.6×10^{23}	16.9	2.6	4	5.29	1.5×10^{21}
450	1.08	0.3	0.53	6.0×10^{23}	12.5	6.1	3	3.96	1.5×10^{21}
500	1.11	0.4	1.07	1.2×10^{24}	9.6	4.9	3	3.41	1.3×10^{21}
550	1.41	0.5	1.57	1.8×10^{24}	7.9	3.7	3	2.40	9.4×10^{20}
610	1.59	0.6	0.93	1.1×10^{24}	9.3	4.1	1	3.06	3.6×10^{21}

Tableau II.18 : Evolution des tailles, des demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de tailles, des fractions volumiques et des densités de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance Mo.

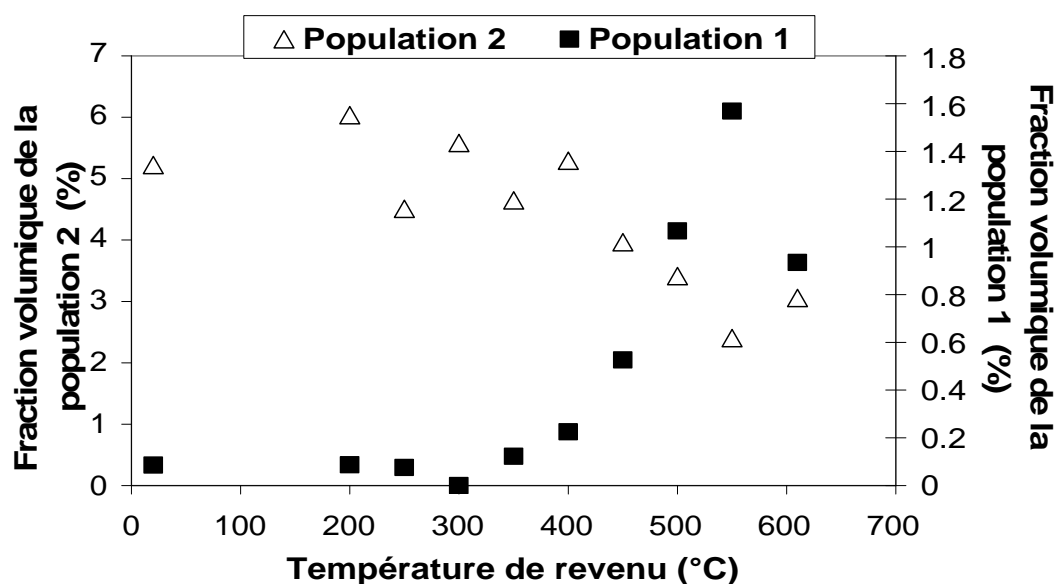


Figure II.25 : Evolution des fractions volumiques des deux populations de carbures calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques ».

Le tableau II.19 présente les évolutions du rapport A en fonction de la température de revenu aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1) de la nuance Mo.

L'évolution du rapport A au cours du revenu de la nuance Mo présente des similitudes comparativement à celle observée pour la nuance X38CrMoV5. Cependant :

- La diminution du rapport A aux petites valeurs de q (population 2) est constatée jusqu'à 300°C. Cette diminution est observée dans la nuance X38CrMoV5 jusqu'à 400°C, et serait due à la croissance des carbures M_3C de la population 1.
- Entre 300°C et 400°C, le rapport A augmente aux petites valeurs de q (population 2), indiquant un enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C de la population 2. Ce phénomène est également observé dans la nuance X38CrMoV5 entre 400°C et 500°C. Ces éléments semblent indiquer que le molybdène favorise à plus basse température l'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C de la population 2. En effet, la SAT a mis en évidence la présence de molybdène en substitution dans les carbures M_3C dans la nuance X38CrMoV5. D'une part, la concentration limite que peuvent contenir les carbures M_3C est moins élevée en molybdène (5at%) que celle en chrome (20at%) [55]. Sachant que la nuance Mo contient plus de molybdène (1.83%) que la nuance X38CrMoV5 (1.21%), plus de molybdène est donc disponible pour enrichir et atteindre la concentration limite de cet élément dans les carbures M_3C . D'autre part, Yin et al. [31] ont montré que le molybdène réduit la solubilité du chrome en solution solide. La SAT a également mis en évidence la présence de chrome en substitution dans les carbures M_3C . Par conséquent, la quantité de chrome susceptible de venir enrichir les carbures M_3C est plus importante dans la nuance Mo. Sachant que la dissolution des carbures M_3C est due à son enrichissement en éléments d'alliages, le molybdène semble alors favoriser l'enrichissement en chrome et en molybdène des carbures M_3C de la population 2.

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
20	11.9	3.6
200	11.6	4.2
250	11.1	2.7
300	9.6	4.2
350	11.1	4.9
400	12.6	4.8
450	10.6	5.5
500	11.1	3.5
550	9.6	2.7

Tableau II.19 : Evolution du rapport A entre 20°C et 550°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

- A 550°C, le tableau II.20 met en évidence que la fraction volumique des carbures M_7C_3 est plus importante dans la nuance Mo que dans la nuance X38CrMoV5. De plus, les carbures MC sont formés dès le premier revenu à 550°C. En effet, le décalage de la température de dissolution des carbures M_3C vers les basses températures permet la libération plus rapide de carbone. Les carbures présents après un revenu de 2h à 550°C de la nuance Mo sont les carbures M_7C_3 , MC et M_3C . Les carbures M_7C_3 et MC sont des carbures sphériques ayant un rayon moyen de 1.41nm. Les carbures M_3C sont des carbures allongés ayant un demi-axe d'ellipse a de 7.9nm (tableau II.18).

		Population 1				Population 2
	Traitement	"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
	thermique	$f_{pTM,pop1}$ (%)	f_{Cr7C3} (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total,mél}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C	1.11	1.10	-	1.10	2.80
Mo		1.57	1.37	0.27	1.64	2.40

Tableau II.20 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un revenu à 550°C réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et Mo. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

- Au-dessus de 550°C, la diminution de la fraction volumique des carbures M_7C_3 met en évidence la coalescence de ces carbures à 610°C (tableau II.21).

	Traitement thermique	Population 1				Population 2
		"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	$f_{Cr_7C_3}$ (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total, mél}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C / 595°C	1.01	0.42	0.58	1.00	3.15
	550°C / 605°C	0.59	0.11	0.49	0.60	3.97
Mo	550°C / 610°C	0.93	0.50	0.43	0.93	3.06

Tableau II.21 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un double revenu réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et Mo. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

Cependant, le molybdène semble ralentir la coalescence des carbures M_7C_3 , malgré une température de revenu plus élevée dans la nuance Mo. La SAT a montré la présence de molybdène en substitution dans les carbures M_7C_3 dans la nuance X38CrMoV5. Michaud [3] a montré par MET équipé d'un analyseur EDS la présence de molybdène en substitution dans les carbures M_7C_3 de la nuance Mo double revenu à 550°C–605°C (figure II.26). Cette observation indique que la coalescence des carbures M_7C_3 s'accompagne d'un enrichissement en molybdène. Sachant que le coefficient de diffusion du molybdène à 605°C, calculé à l'aide de l'expression proposée par Ghosh et al. [56], est plus faible d'un facteur 3 par rapport à celui du chrome, le molybdène va alors ralentir la coalescence des carbures M_7C_3 .

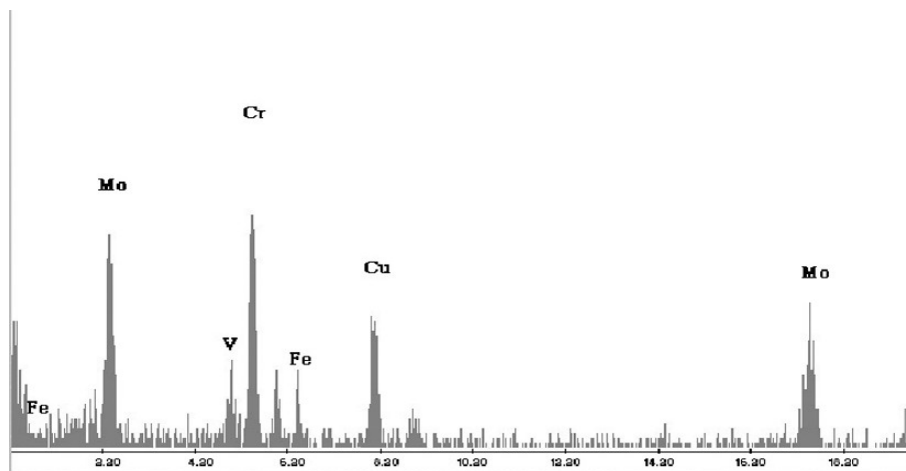


Figure II.26 : Spectre EDS réalisé sur un carbure Cr_7C_3 de la nuance Mo double revenu 550°C–605°C [3].

III – 2 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu

La figure II.27 compare les évolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu dans les nuances X38CrMoV5 et Mo.

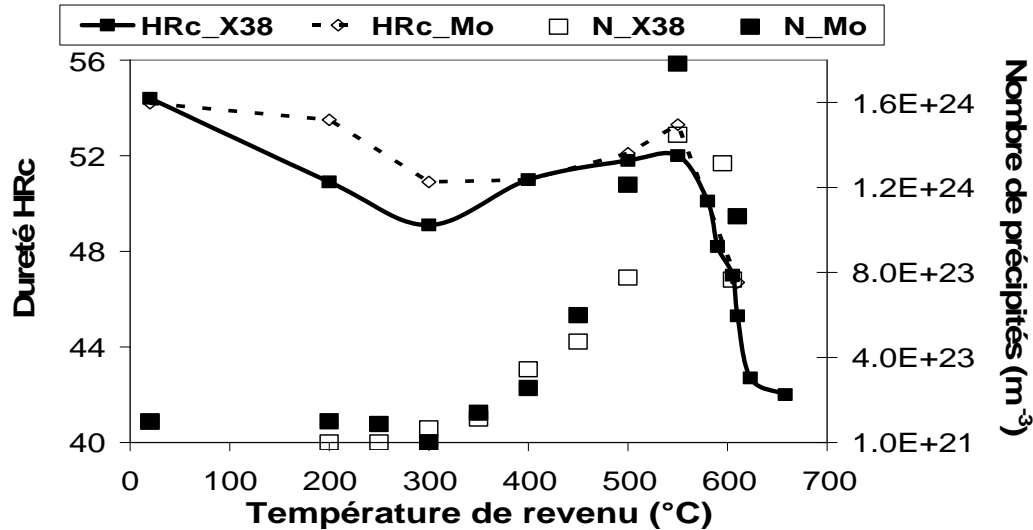


Figure II.27 : Evolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu des nuances X38CrMoV5 et Mo.

Tout d'abord, à l'état trempé, la dureté de la nuance Mo est similaire à celle de la nuance X38CrMoV5. Ce constat s'explique par un nombre égal de précipités dans les nuances Mo et X38CrMoV5. Par ailleurs, le molybdène favorise aussi le durcissement par solution solide [53]. Sachant que la majeure partie de cet élément se trouve en solution solide, il semblerait que sa contribution du durcissement par solution solide soit négligeable par rapport à celui apporté par une fine précipitation et la présence d'une forte densité de dislocations.

Au cours du revenu, l'évolution de la dureté dans la nuance Mo est influencée par le nombre de précipités, comme cela a été montré dans la nuance X38CrMoV5. De plus, à 550°C, la dureté de la nuance Mo est plus élevée que dans la nuance X38CrMoV5. En effet, le nombre de précipités dans la nuance Mo est supérieur d'un facteur 1.3 par rapport au nombre de précipités dans la nuance X38CrMoV5. Il a été mis en évidence que la précipitation des carbures MC débute à 550°C. Comme cela a été établi pour la nuance NiNi, les carbures MC qui présentent un fort pouvoir durcissant, contribue à l'augmentation de dureté par rapport à la nuance X38CrMoV5. Ces observations montrent que l'ajout de molybdène permet de décaler le pic de durcissement vers des duretés plus élevées. Cependant, il n'est pas possible de conclure dans ce cas que le molybdène permet de décaler le pic de durcissement en température.

Enfin, au-delà du pic de durcissement secondaire, la diminution de la dureté est moins importante dans la nuance Mo que dans la nuance X38CrMoV5. En effet, après un double revenu 550°C-610°C, le nombre de précipités dans la nuance Mo est plus élevé d'un facteur 1.4 par rapport au nombre de précipités dans la nuance X38CrMoV5, le molybdène diminuant la vitesse de coalescence des carbures secondaires.

III – 3 Influence du couplage nickel, molybdène et vanadium

L'influence du couplage nickel, molybdène et vanadium a été étudiée en comparant les résultats obtenus sur la nuance NiMoV (1.67% de Ni, 1.83% de Mo et 0.72% de V) aux résultats obtenus sur la nuance de référence X38CrMoV5.

III – 3 – 1 Etat trempé air

La modélisation des intensités diffusées obtenues par DNPA a été réalisée à partir des mêmes hypothèses formulées pour la nuance X38CrMoV5. Les résultats montrent que :

- La population 1 est constituée de carbures sphériques présentant un rayon moyen de 1.36nm et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 0.26%.
- La population 2 est constituée de carbures elliptiques présentant un demi-axe d'ellipse a de 12.2nm avec un taux d'élancement de 3 et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 3.17%.

De plus, le tableau II.22 compare les fractions volumiques des populations 1 et 2 obtenues sur les nuances X38CrMoV5 et NiMoV après une trempe à l'air. La fraction volumique de la population 1 est augmentée d'un facteur 3 tandis que la fraction volumique de la population 2 est diminuée d'un facteur 1.7.

	Température D'austénitisation (°C)	Population 1	Population 2
		$f_{pTM,pop1}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	980	0.08	5.34
NiMoV	1030	0.26	3.17

Tableau II.22 : Fractions volumiques calculées par la méthode des « trous magnétiques » des populations 1 et 2 dans les nuances X38CrMoV5 et NiMoV trempées à l'air.

A l'état trempé, la chimie des précipités des nuances X38CrMoV5 et NiMoV est comparée à l'aide de l'analyse du rapport A en fonction de q (figure II.28). Aux petites valeurs de q (population 1), le rapport A est plus faible dans la nuance NiMoV que dans la nuance X38CrMoV5. Ceci s'explique par une concentration moyenne en éléments d'alliages dans les carbures M_3C plus faible dans la nuance NiMoV. Enfin, aux grandes valeurs de q (population 1), aucune modification du rapport A n'est observée par rapport à la nuance X38CrMoV5.

Il a été montré précédemment que l'ajout de 1.83% de molybdène ne modifie pas la précipitation au cours de la trempe, que ce soit en termes de fraction volumique ou de chimie des précipités. De plus, il a également été montré que l'ajout de 2.93% de nickel diminue la fraction volumique des carbures M_3C de la population 2 et modifie leur chimie. En revanche, le nickel augmente la fraction volumique des carbures M_3C de la population 1 sans modifier leur chimie. Ces écarts ont été attribués à la diminution importante de M_s , qui a pour conséquence de limiter la croissance et l'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C au cours de l'autorevenu de la martensite. Cependant, la teneur en nickel dans la nuance NiMoV n'est que de 1.67%. La température M_s est alors plus élevée que dans la nuance NiNi (300°C). Sachant que la fraction volumique totale de carbures M_3C formés au cours de la trempe est plus faible d'un facteur 1.6 par rapport à celle de la nuance NiNi, il apparaît que la seule influence du nickel ne peut expliquer ces écarts. Dans la nuance NiMoV, la teneur en vanadium a été augmentée par rapport à la nuance X38CrMoV5 à hauteur de 0.72%. D'après les observations précédentes, il apparaît que le vanadium va limiter la précipitation des carbures M_3C . Cet effet est à ajouter à l'influence du nickel précédemment mise en évidence.

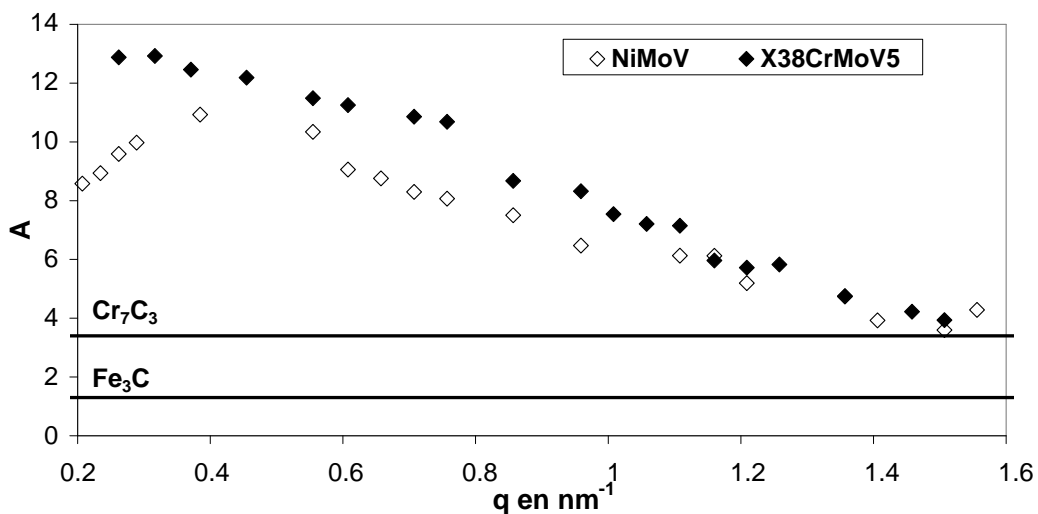


Figure II.28 : Evolution du rapport A en fonction de q des nuances X38CrMoV5 et NiMoV trempées à l'air.

III – 3 – 2 Etat revenu

Le tableau II.23 illustre les évolutions des tailles, des distributions de tailles, des fractions volumiques et du nombre de précipités au cours du revenu de la nuance NiMoV. De plus, la figure II.29 présente l'évolution des fractions volumiques des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance NiMoV.

Comparativement à la nuance X38CrMoV5, la fraction volumique de la population 2 commence à diminuer à 450°C dans la nuance NiMoV (au lieu de 500°C pour la nuance X38CrMoV5). De plus, la fraction volumique de la population 1 dans la nuance NiMoV à 550°C est supérieure d'un facteur 1.3. La taille des précipités de la population reste cependant dans le même ordre de grandeur que celle déterminée dans la nuance X38CrMoV5 revenu à 550°C. Enfin, au-dessus de 550°C, la fraction volumique de la population 1 diminue moins rapidement que celle de la nuance X38CrMoV5.

Température de revenu (°C)	Population 1				Population 2				
	r_{p1} (nm)	dr_{p1}	f_{p1} (%)	N_{p1} (m ⁻³)	a_{p2} (nm)	da_{p2}	c/a	f_{p2} (%)	N_{p2} (m ⁻³)
20	1.36	0.5	0.26	3.6×10^{23}	12.2	4.3	3	3.17	1.5×10^{21}
200	1.13	0.3	0.21	2.8×10^{23}	12.6	4.2	4	3.60	1.3×10^{21}
250	1.19	0.1	0.15	2.1×10^{23}	12.9	4.2	4	3.81	1.4×10^{21}
300	1.08	0.6	0.08	1.1×10^{23}	13.5	3.4	4	3.68	1.3×10^{21}
350	0.97	0.2	0.24	3.2×10^{23}	12.5	4.5	3	3.70	1.8×10^{21}
400	0.82	0.3	0.65	8.9×10^{23}	12.9	4.8	3	4.19	2.0×10^{21}
450	1.03	0.3	0.64	8.8×10^{23}	12.7	4.3	3	3.59	1.7×10^{21}
500	1.24	0.3	1.11	1.5×10^{24}	11.6	5.9	3	3.97	1.9×10^{21}
550	1.44	0.5	1.49	2.0×10^{24}	8.5	4.2	3	3.17	1.5×10^{21}
610	1.78	0.6	0.87	1.2×10^{24}	9.6	4.6	1	3.41	4.8×10^{21}

Tableau II.23 : Evolution des tailles, des demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de tailles, des fractions volumiques et des densités de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance NiMoV.

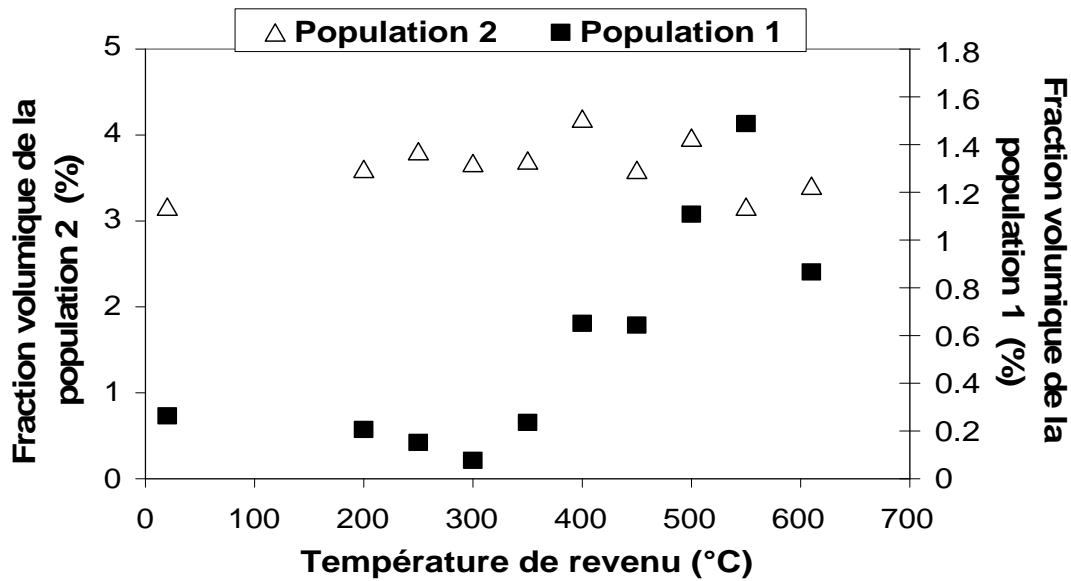


Figure II.29 : Evolution des fractions volumiques des deux populations de carbures calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques ».

Le tableau II.24 présente les évolutions du rapport A en fonction de la température de revenu aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1) de la nuance NiMoV. L'évolution du rapport A au cours du revenu de cette nuance peut être décomposée en quatre étapes :

- Entre 20°C et 250°C, le rapport A diminue jusqu'à 250°C aux petites valeurs de q (population 2). Ceci met en évidence la croissance des carbures M_3C de la population 1, comme cela a été montré dans la nuance X38CrMoV5 dans un domaine de température compris entre 20°C et 400°C.
- Entre 250°C et 500°C, le rapport A augmente jusqu'à 500°C aux petites valeurs de q (population 2). Ceci met en évidence l'enrichissement des carbures M_3C de la population 2. Cet enrichissement débutant à une plus basse température de revenu, le début de la dissolution des carbures M_3C va commencer dès 450°C, au lieu de 500°C dans la nuance X38CrMoV5. D'une part, le molybdène favorise l'enrichissement des carbures M_3C en chrome, et, d'autre part, le vanadium favorise la dissolution des carbures M_3C [57]. La dissolution à plus basse température des carbures M_3C de la population serait donc la conséquence d'un effet couplé du vanadium et du molybdène.

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
20	10.4	3.9
200	8.5	3.5
250	8.2	3.7
300	9.7	3.1
350	9.3	3.6
400	9.3	4.4
450	9.6	3.4
500	9.9	3.3
550	8.6	3.2

Tableau II.24: Evolution du rapport A entre 20°C et 550°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

- A 550°C, le tableau II.25 met en évidence que la fraction volumique des carbures M_7C_3 est plus importante dans la nuance NiMoV que dans la nuance X38CrMoV5. De plus, les carbures MC apparaissent dès le premier revenu à 550°C. Cette augmentation de la fraction volumique des carbures de la population 1 peut s'expliquer par la diminution de la solubilité du chrome en solution solide [31] et par l'addition de vanadium, qui favorise la précipitation des carbures MC au détriment d'autres carbures comme les carbures M_7C_3 [57]. Les carbures observés après un revenu de 2h à 550°C de la nuance NiMoV sont les carbures M_7C_3 , MC et M_3C . Les carbures M_7C_3 et MC sont des carbures sphériques ayant un rayon moyen de 1.44nm. Les carbures M_3C sont des carbures allongés ayant un demi-axe d'ellipse a de 8.5nm (tableau II.23).

		Population 1				Population 2
	Traitement thermique	"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM,pop1}$ (%)	$f_{Cr_7C_3}$ (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total,mél}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C	1.11	1.10	-	1.10	2.80
NiMoV		1.49	1.35	0.17	1.52	3.17

Tableau II.25 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un revenu à 550°C réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et NiMoV. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

- Au-dessus de 550°C, la diminution de la fraction volumique des carbures M_7C_3 de la population 1 met en évidence le passage de ces carbures de la population 1 à la population 2 à 610°C (tableau II.26). Il semble que ce phénomène soit plus accentué dans la nuance NiMoV que dans la nuance X38CrMoV5, le nickel accélérant la coalescence des carbures M_7C_3 [33]. De plus, la précipitation des carbures MC, observé au cours du premier revenu, s'intensifie à 610°C, du fait de la présence d'une plus grande teneur en vanadium dans la nuance NiMoV.

	Traitement thermique	Population 1				Population 2
		"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM,pop1}$ (%)	$f_{Cr_7C_3}$ (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total,mél}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C / 595°C	1.01	0.42	0.58	1.00	3.15
	550°C / 605°C	0.59	0.11	0.49	0.60	3.97
NiMoV	550°C / 610°C	0.87	0.28	0.59	0.87	3.41

Tableau II.26 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un double revenu réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et NiMoV. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

III – 3 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu

La figure II.30 compare les évolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu dans les nuances X38CrMoV5 et NiMoV.

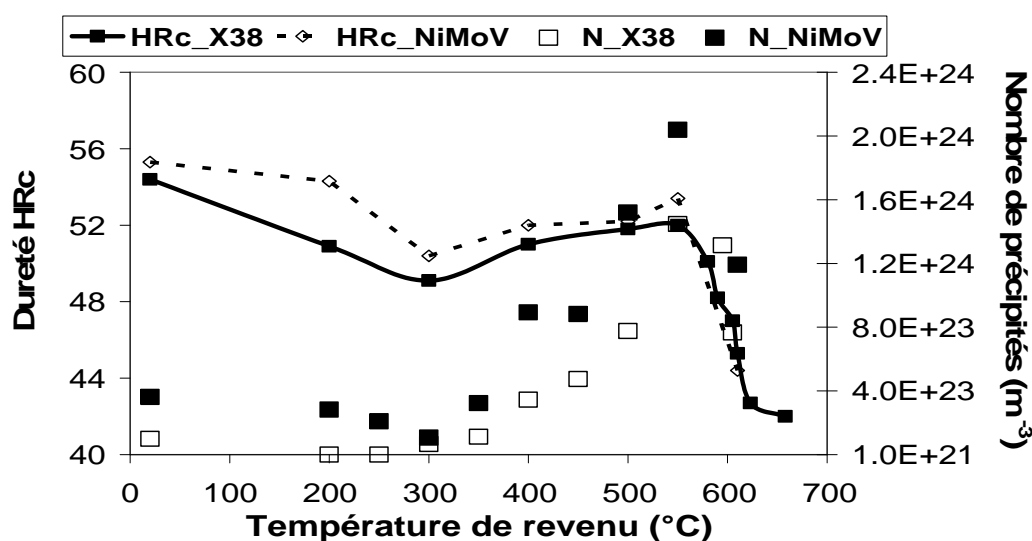


Figure II.30 : Evolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu des nuances X38CrMoV5 et NiMoV.

Tout d'abord, à l'état trempé, la dureté de la nuance NiMoV est légèrement supérieure à celle de la nuance X38CrMoV5. En effet, le nombre de précipités dans la nuance NiMoV est supérieur d'un facteur 3.6 par rapport au nombre de précipités de la nuance X38CrMoV5. Dans la nuance Mo, l'effet du molybdène sur le durcissement par solution solide semble être de second ordre par rapport au durcissement causé par les précipités et la forte densité de dislocations. Il apparaît alors que le durcissement est causé essentiellement par une densité élevée de précipités et de dislocations dans la nuance NiMoV à l'état trempé.

L'évolution de la dureté au cours du revenu de la nuance NiMoV est influencée par le nombre de précipités, à l'image de la nuance X38CrMoV5. A 550°C, la dureté de la nuance NiMoV est plus élevée que dans la nuance X38CrMoV5, en raison d'un nombre de précipités supérieur d'un facteur 1.4 dans la nuance NiMoV. De plus, la précipitation des carbures MC débute à 550°C. Sachant que les carbures MC présentent un fort pouvoir durcissant, ils contribuent probablement à l'augmentation de dureté par rapport à la nuance X38CrMoV5. Ces observations montrent que l'ajout conjugué de nickel, de molybdène et de vanadium permet de décaler le pic de durcissement vers des duretés plus élevées. Cependant, il n'est pas possible de conclure que l'ajout combiné de nickel, molybdène et vanadium permet de décaler le pic de durcissement en température.

Enfin, au-delà du pic de durcissement secondaire, la diminution de la dureté est moins importante dans la nuance NiMoV que dans la nuance X38CrMoV5. En effet, le nombre de précipités dans la nuance NiMoV est plus élevé d'un facteur 1.6 par rapport à celui dans la nuance X38CrMoV5. Cette valeur peut être associée à la stabilité des carbures de vanadium à hautes températures de revenu. Ces carbures contribuent au durcissement de manière plus efficace du fait de leur faible vitesse de coalescence.

III – 4 Influence du cobalt

L'influence du cobalt a également été étudiée en comparant les résultats obtenus sur la nuance Co (2.72% de Co) aux résultats obtenus sur la nuance de référence X38CrMoV5.

III – 4 – 1 Etat trempé air

La modélisation des intensités diffusées obtenues par DNPA a été réalisée à partir des mêmes hypothèses formulées pour la nuance X38CrMoV5. Les principaux résultats sont les suivants :

- La population 1 est constituée de carbures sphériques présentant un rayon moyen de 1.76nm et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 0.18%.
- La population 2 est constituée de carbures elliptiques présentant un demi-axe d'ellipse a de 11 nm avec un taux d'élancement de 3 et une fraction volumique de « trous magnétiques » de 5.08%.

Le tableau II.27 compare les fractions volumiques des populations 1 et 2 obtenues sur la nuance X38CrMoV5 et la nuance Co après une trempe à l'air. Le cobalt augmente d'un facteur 2 la fraction volumique de la population 1 mais ne diminue que légèrement la fraction volumique de la population 2.

	Température D'austénitisation (°C)	Population 1	Population 2
		$f_{pTM,pop1}$ (%)	$f_{pTM,pop2}$ (%)
X38CrMoV5	980	0.08	5.34
Co	1000	0.18	5.08

Tableau II.27 : Fractions volumiques calculées par la méthode des « trous magnétiques » des populations 1 et 2 dans les nuances X38CrMoV5 et Co trempées à l'air.

La comparaison des rapports A en fonction de q permet d'accéder aux écarts de chimie des précipités entre les nuances X38CrMoV5 et Co à l'état trempé (figure II.31). Que se soient aux petites valeurs de q (population 2) ou aux grandes valeurs de q (population 1), le rapport A ne présente pas de modification dans la nuance Co par rapport à la nuance X38CrMoV5.

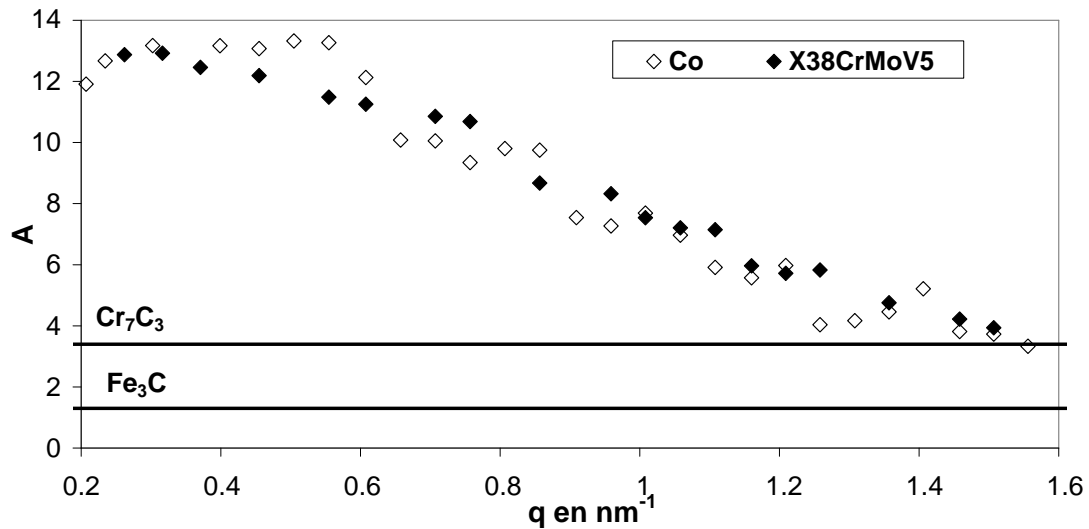


Figure II.31 : Evolution du rapport A en fonction de q des nuances X38CrMoV5 et Co trempées à l'air.

L'ajout de 2.72% de cobalt ne modifie pas la fraction volumique totale des carbures M_3C (population 1 + population 2). Ce résultat semble contredire les travaux de Rong et al. [22] qui ont établi que le cobalt limite la précipitation des carbures M_3C lors de l'autorevenu de la martensite. Cependant, ce phénomène a été mis en évidence par Rong et al. [22] sur un acier à plus haute teneur en cobalt (4.5%). De plus, la fraction volumique de la population 1 est deux fois plus élevée dans la nuance Co que dans la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé. D'après Rong et al. [22], le cobalt diminue la diffusivité du carbone au sein de la ferrite, ce qui aurait pour effet de limiter le passage des carbures M_3C de la population 1 à la population 2.

III – 4 – 2 Etat revenu

Le tableau II.28 présente les évolutions au cours du revenu de la nuance Co des tailles, des distributions de tailles, des fractions volumiques et des densités de précipités des populations 1 et 2. De plus, la figure II.32 présente l'évolution des fractions volumiques des populations 1 et 2 au cours du revenu de cette nuance. Les évolutions des deux populations sont les mêmes que celles observées dans la nuance X38CrMoV5. Cependant :

- La fraction volumique de la population 1 à 550°C est plus élevée dans la nuance Co que dans la nuance X38CrMoV5.
- La fraction volumique de la population 1 chute moins rapidement dans la nuance Co comparativement à la nuance X38CrMoV5 au-dessus de 550°C.

- Les tailles des carbures des populations 1 et 2 restent dans le même ordre de grandeur que celle mesurées dans la nuance X38CrMoV5.

Température de revenu (°C)	Population 1				Population 2				
	r_{p1} (nm)	Dr_{p1}	f_{p1} (%)	N_{p1} (m ⁻³)	a_{p2} (nm)	Da_{p2}	c/a	f_{p2} (%)	N_{p2} (m ⁻³)
20	1.76	0.1	0.18	2.0×10^{23}	11.0	4.8	3	5.08	2.9×10^{21}
200	1.04	0.2	0.16	1.7×10^{23}	11.7	3.4	4	5.57	2.4×10^{21}
250	1.48	0.4	0.13	1.4×10^{23}	12.2	4.9	4	5.11	2.2×10^{21}
300	1.12	0.2	0.14	1.6×10^{23}	12.5	5.8	4	5.15	2.2×10^{21}
350	1.18	0.4	0.20	2.1×10^{23}	11.7	3.3	4	3.77	1.6×10^{21}
400	0.91	0.2	0.30	3.3×10^{23}	11.4	3.8	4	4.84	2.1×10^{21}
450	1.11	0.4	0.43	4.6×10^{23}	11.6	2.2	3	5.30	3.1×10^{21}
500	1.28	0.2	0.78	8.4×10^{23}	11.7	3.2	3	4.67	2.7×10^{21}
550	1.38	0.5	1.30	1.4×10^{24}	8.2	3.9	3	2.55	1.5×10^{21}
605	1.77	0.7	1.02	1.1×10^{24}	9.2	4.4	1	4.63	8.0×10^{21}

Tableau II.28 : Evolution des tailles, des demi-largeurs à mi-hauteur des distributions de tailles, des fractions volumiques et des densités de précipités des populations 1 et 2 au cours du revenu de la nuance Co.

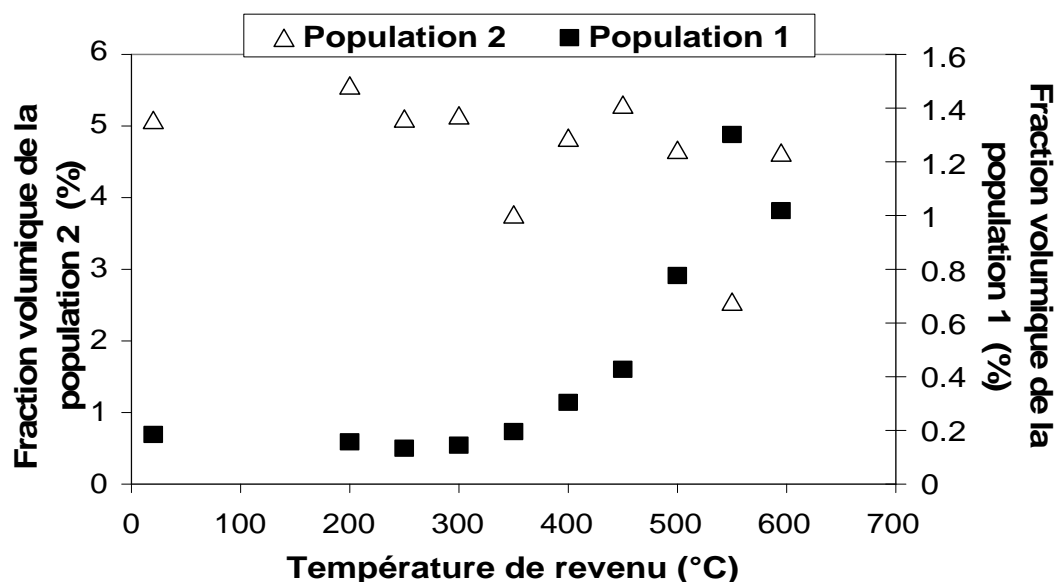


Figure II.32 : Evolution des fractions volumiques des deux populations de carbures calculées à l'aide de l'hypothèse des « trous magnétiques ».

Le tableau II.29 présente les évolutions du rapport A en fonction de la température de revenu aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1) de la nuance Co. L'évolution du rapport A au cours du revenu de la nuance Co présente des similitudes par rapport à celle observée au cours du revenu de la nuance X38CrMoV5. En effet :

- Entre 20°C et 400°C, l'ajout de 2.72% de cobalt ne modifie pas les phénomènes observés dans la nuance X38CrMoV5. La diminution du rapport A aux petites valeurs de q (population 2) est une nouvelle fois mise en évidence.
- Entre 400°C et 500°C, le rapport A aux petites valeurs de q (population 2) augmente jusqu'à 500°C. Ceci s'explique par un enrichissement en éléments d'alliage des carbures M_3C de la population 2, comme cela a été montré dans la nuance X38CrMoV5. De plus, l'ajout de 2.72% de cobalt ne modifie pas la température de dissolution des carbures M_3C de la population 2. Ces observations semblent contredire les travaux de Lee et al. [58] réalisés sur des aciers 0.28%C–2.3%W–1%Mn–2.61%Cr–14.04%Co qui ont établi que le cobalt réduit la stabilité des carbures M_3C car il diminue la solubilité du chrome dans ces carbures. Cependant, l'ajout de seulement 2.72% de cobalt ne semble pas suffisant pour que le cobalt s'exprime complètement dans des aciers X38CrMoV5.

Température de revenu (°C)	A	
	Petits q	Grands q
20	13.6	4
200	11.4	4.4
250	11.1	2.5
300	10.8	3.4
350	10.6	2.2
400	10.9	3.6
450	10.6	5
500	12.9	4.1
550	10.3	3.7

Tableau II.29 : Evolution du rapport A entre 20°C et 550°C aux petites valeurs de q (population 2) et aux grandes valeurs de q (population 1).

- A 550°C, le tableau II.30 met en évidence que l'ajout de cobalt favorise la précipitation des carbures M_7C_3 . L'augmentation de la fraction volumique pourrait être expliquée par les

travaux de Chandhok et al. [29] qui ont mis en évidence que le cobalt augmente l'activité du carbone dans la ferrite. Ce phénomène favorise alors une précipitation plus intense des carbures secondaires. Les carbures présents après un revenu de 2h de la nuance Co sont les carbures M_7C_3 et M_3C . Les carbures M_7C_3 sont des carbures sphériques ayant un rayon moyen de 1.38nm (tableau II.28). Les carbures M_3C sont des carbures allongés ayant un demi-axe d'ellipse de 8.2nm (tableau II.28).

	Traitement thermique	"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	$f_{Cr_7C_3}$ (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total, mél}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C	1.11	1.10	-	1.10	2.80
Co		1.30	1.25	-	1.25	2.55

Tableau II.30 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un revenu à 550°C réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et Co. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

- Au-dessus de 550°C, le tableau II.31 met en évidence que l'ajout de cobalt diminue la vitesse de coalescence des carbures M_7C_3 . En effet, à 605°C, la fraction volumique des carbures M_7C_3 est plus importante d'un facteur 4 dans la nuance Co par rapport à la nuance X38CrMoV5. En revanche, les carbures MC ne présentent pas d'évolution avec l'ajout de cobalt. L'effet du cobalt sur la diminution de la vitesse de coalescence des carbures secondaires a également été établi par Rong et al. [22].

	Traitement thermique	Population 1				Population 2
		"Trous magnétiques"	Loi de mélange			"Trous magnétiques"
		$f_{pTM, pop1}$ (%)	$f_{Cr_7C_3}$ (%)	f_{VC} (%)	$f_{Total, mél}$ (%)	$f_{pTM, pop2}$ (%)
X38CrMoV5	550°C / 595°C	1.01	0.42	0.58	1.00	3.15
	550°C / 605°C	0.59	0.11	0.49	0.60	3.97
Co	550°C / 605°C	1.02	0.46	0.51	0.97	4.63

Tableau II.31 : Fractions volumiques des populations 1 et 2 après un double revenu réalisé sur les nuances X38CrMoV5 et Co. Comparaison entre la fraction volumique de la population 1 calculée avec la méthode des « trous magnétiques » et les fractions de VC et Cr_7C_3 calculées avec la loi de mélange.

III – 4 – 3 Evolution de la dureté au cours du revenu

La figure II.33 compare les évolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu dans les nuances X38CrMoV5 et Co.

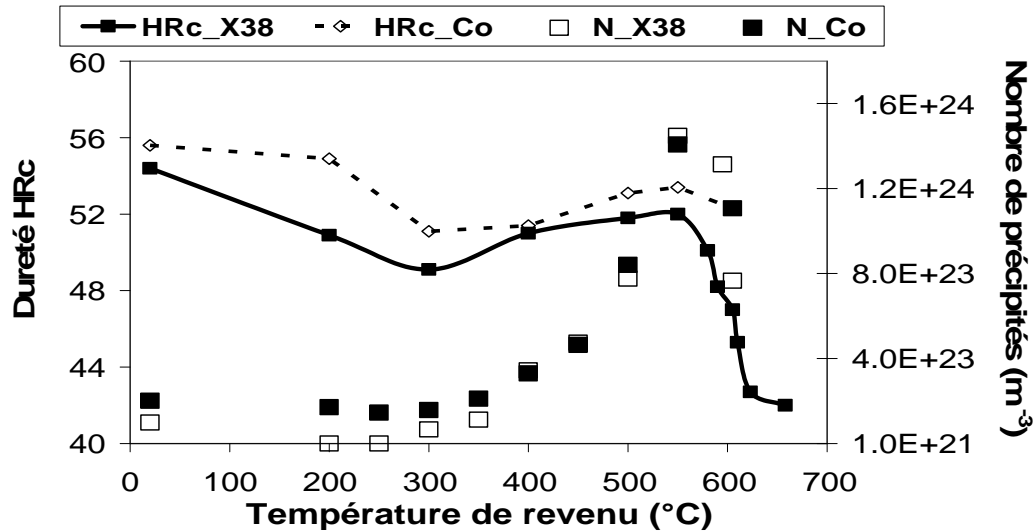


Figure II.33 : Evolutions de la dureté et du nombre de précipités au cours du revenu des nuances X38CrMoV5 et Co.

A l'état trempé, la nuance Co présente une dureté légèrement plus élevée que celle de la nuance X38CrMoV5, qui s'explique par un nombre de précipités plus important d'un facteur 2.

Au cours du revenu, l'évolution de la dureté dans la nuance Co est contrôlée par le nombre de précipités, comme cela a été montré dans la nuance X38CrMoV5. A 550°C, la dureté de la nuance Co est légèrement plus élevée que dans la nuance X38CrMoV5. C'est la conséquence d'un nombre de précipités dans la nuance Co légèrement supérieur à celui de la nuance X38CrMoV5. L'augmentation de l'activité du carbone dans la matrice [29], qui a pour effet de favoriser la précipitation des carbures secondaires, est probablement la cause de cette densité élevée. L'ajout de cobalt permet donc de décaler légèrement le pic de durcissement vers des duretés plus élevées.

Enfin, au-delà du pic de durcissement secondaire, la diminution de la dureté est moins importante dans la nuance Co que dans la nuance X38CrMoV5. En effet, le cobalt semble diminuer la vitesse de coalescence des carbures secondaires, ce qui explique cet écart de dureté.

III – 5 Synthèse de l'influence des éléments d'alliages

Les résultats concernant l'influence des éléments d'alliages sur les évolutions de la précipitation secondaire au cours du traitement thermique des aciers à outils à 5% de chrome ont permis de montrer leur influence plus sensible en termes de cinétique de précipitation que de changement de nature chimique des carbures. En effet, les éléments d'alliages étudiés contribuent au décalage du pic de durcissement secondaire vers des duretés plus élevées. Cependant, cette étude n'a pas permis de déterminer si le pic de dureté est également décalé en température.

Les éléments d'alliages décalent le pic de durcissement secondaire vers les duretés plus élevées en augmentant la fraction volumique des précipités secondaires tout en gardant la même taille nanométrique que dans la nuance X38CrMoV5. Le nickel, le molybdène et le vanadium favorisent la précipitation des carbures de vanadium de type MC dès 550°C, température du pic de durcissement. Le molybdène favorise la dissolution à plus basse température des carbures M_3C tandis que le nickel et le cobalt influencent respectivement la solubilité du carbone et son activité dans la matrice. L'ajout de molybdène permet de former le plus grand nombre de carbures à 550°C, comparativement aux autres nuances étudiées. Le molybdène est le seul élément d'alliage étudié à avoir une influence sur la stabilité des carbures M_3C dans cette étude.

Les éléments d'alliages ont une influence marquée sur le comportement des aciers martensitiques à 5% de chrome au-delà du pic de durcissement secondaire. En effet, le nickel a tendance à accélérer la vitesse de coalescence des carbures secondaires alors que le molybdène et le cobalt ont plutôt tendance à la diminuer. Le vanadium favorise la précipitation des carbures MC qui présentent une meilleure stabilité à chaud que les carbures M_7C_3 . Cependant, l'ajout de nickel est nécessaire pour améliorer la trempabilité afin de conférer aux gros blocs d'aciers de meilleures propriétés de ténacité. La nuance NiMoV présente donc un bon compromis entre l'amélioration de la ténacité et l'augmentation de la dureté au pic de durcissement secondaire.

Enfin, trois modes de durcissement ont été établis dans la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé : durcissement par précipitation, par interaction entre dislocations et par ségrégation du carbone aux dislocations. L'apport des éléments d'alliages sur le durcissement par solution

solide n'a pas été mis en évidence. Cependant, il a été montré que l'évolution de la dureté est directement reliée à l'évolution du nombre de précipités, quelle que soit la nuance étudiée.

Le tableau II.32 présente les évolutions des tailles des précipités des populations 1 et 2 ainsi que des distances entre carbures en fonction du revenu pour chaque nuance étudiée.

		550°C		550°C - T_{rev2}	
		Population 1	Population 2	Population 1	Population 2
X38CrMoV5	r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.33	11.1	1.64	11.9
	d (nm)	22	113	39	102
NiNi	r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.40	7.9	1.72	10.2
	d (nm)	19	74	30	80
Mo	r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.41	7.9	1.59	9.3
	d (nm)	19	87	28	91
NiMoV	r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.44	8.5	1.59	9.6
	d (nm)	20	82	33	89
Co	r_{p1} / a_{p2} (nm)	1.39	8.2	1.78	9.2
	d (nm)	21	88	30	73

Tableau II.32 : Evolution des tailles des précipités et des distances entre précipités en fonction du revenu pour chaque nuance étudiée. La température du second revenu dépend de la nuance étudiée (tableau I.2, chapitre I).

Les carbures de chrome de type M_7C_3 participent majoritairement au durcissement quelle que soit la nuance. Cependant, les carbures de vanadium de type MC participent également au durcissement dès le premier revenu dans les nuances NiNi, Mo et NiMoV. L'ajout de 2% de cobalt n'apporte aucune modification en termes d'évolution de la distance entre précipités de la population 1 par rapport à la nuance X38CrMoV5. Lors du double revenu, le carbure de vanadium de type MC devient le carbure qui contribue le plus au durcissement du fait de la coalescence des carbures M_7C_3 . Cependant, ce phénomène est moins marqué dans les nuances Mo et Co car ces éléments diminuent la vitesse de coalescence des carbures M_7C_3 .

IV – Conclusion

L'étude de la précipitation secondaire à l'échelle nanométrique se formant au cours du revenu des aciers X38CrMoV5 a été réalisée à l'aide de techniques expérimentales originellement complémentaires. En effet, les fractions volumiques des carbures secondaires

ont été évaluées, ainsi que les morphologies et compositions chimiques. De plus, l'évolution de ces paramètres a été étudiée après des revenus réalisés à différentes températures.

Les principaux résultats obtenus sur la nuance de référence X38CrMoV5 peuvent se résumer en plusieurs points :

- Deux populations de carbures nanométriques ont été mises en évidence dès l'état trempé. La population 1 est constituée de carbures sphériques de fer de type M_3C et la population 2 est constituée de carbures allongés de type M_7C_3 . La population 2 étant présente en grande quantité dès l'état trempé (5.34%), la solution solide contient alors très peu de carbone.
- Les évolutions de ces deux populations de carbures au cours du revenu à 550°C sont intimement liées. En effet, la dissolution de la population 2, qui cède son carbone, permet la précipitation de carbures secondaires de type M_7C_3 . La dissolution de la population 2 n'est cependant que très partielle au cours de ce revenu. A 550°C, les carbures sphériques M_7C_3 provoquent le durcissement secondaire observé dans ces aciers.
- Au cours du deuxième revenu, les carbures sphériques de vanadium MC précipitent, tandis que d'une part les carbures M_3C continuent de se dissoudre et d'autre part, les carbures M_7C_3 croissent, passant de la population 1 à la population 2.
- La séquence de précipitation au cours du traitement thermique permettant d'obtenir une dureté de 47HRC est la suivante : $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + MC$.

Les éléments d'alliages ne modifient pas la séquence de précipitation mise en évidence dans la nuance X38CrMoV5 mais jouent un rôle important sur la cinétique de précipitation. En effet, le nickel, le molybdène et le vanadium diminuent la température de début de précipitation des carbures MC qui précipitent dès le premier revenu à 550°C. De plus, le nickel accélère la coalescence des carbures M_7C_3 .

La compréhension des mécanismes de formation de la précipitation secondaire est un atout indispensable pour comprendre l'évolution des propriétés mécaniques de l'acier X38CrMoV5. L'utilisation d'outils de simulation thermocinétique, qui font défaut actuellement, pourrait permettre de déterminer rapidement la séquence de précipitation et de quantifier les fractions volumiques ainsi que les tailles des carbures, tout en évitant de coûteux essais. Ces travaux seront présentés dans le chapitre suivant. Les résultats expérimentaux obtenus serviront à l'identification des paramètres du modèle. D'autre part, ces résultats expérimentaux seront également destinés à la validation des simulations réalisées.

Chapitre III - Simulation de la séquence de précipitation

Dans le chapitre II, les analyses et observations à l'échelle nanométrique ont permis de mettre en évidence les séquences de précipitation au cours du traitement thermique des aciers martensitiques à 5% de chrome et d'accéder ainsi aux précipités responsables du durcissement secondaire. La compréhension des mécanismes de formation de la précipitation devrait permettre le décalage du durcissement secondaire vers les hautes températures de revenu et/ou vers les hautes duretés. Cependant, les études menées sur la compréhension de la précipitation nécessitent des expérimentations longues et coûteuses. C'est pourquoi l'utilisation et le développement d'outils de simulation performants peuvent aider l'aciériste à comprendre et prédire l'évolution de la précipitation et donc les propriétés mécaniques usuelles au cours de traitements thermiques des aciers.

Dans la première partie de ce chapitre, les modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés généralement pour la modélisation des séquences de précipitation seront présentés. Ensuite, le logiciel MatCalc, utilisé au cours de cette étude, sera présenté. L'architecture ainsi que le modèle implémenté dans ce logiciel seront détaillés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude de sensibilité des paramètres d'entrée de MatCalc sera présentée. En effet, MatCalc fait appel à des paramètres d'entrée qui prennent en compte les caractéristiques microstructurales de l'acier telles que les tailles de grains et de lattes, la densité de dislocations. Il est important d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur les résultats finaux de la simulation afin de mettre en évidence les paramètres identifiables et les paramètres ajustables à l'aide des résultats expérimentaux.

Dans la troisième partie de ce chapitre, les modélisations de la précipitation au cours du traitement thermique de chaque nuance du plan d'expérience seront réalisées. Les résultats seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus au chapitre II.

I – Synthèse bibliographique des principaux modèles de simulation de la cinétique de précipitation

Des modèles numériques ont été établis dans la littérature pour la simulation de la cinétique de précipitation, soit par l'intermédiaire de formulations analytiques des évolutions des fractions précipitées, des rayons moyens ou des densités de précipités, soit par intégration numérique des équations de vitesse décrivant les stades de la précipitation que sont la germination, la croissance et la coalescence.

I – 1 Modélisation classique des différents stades de la précipitation

I – 1 – 1 Théorie classique de la germination

La théorie classique de la germination a été développée par Volmer et Weber [59], ainsi que par Becker et Döring [60]. Lorsqu'une nouvelle phase est créée, l'énergie d'interface du germe avec la matrice tend à empêcher sa formation en créant une barrière d'énergie. Lorsqu'un germe sphérique de rayon ρ est créé lors d'une fluctuation thermique ou de concentration, la variation d'enthalpie libre ΔG est donnée par [61] :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi\rho^3\Delta G_v + 4\pi\rho^2\gamma \quad (\text{III.1})$$

Avec γ , l'énergie d'interface précipité/matrice par unité de surface, ΔG_v , la variation d'enthalpie libre du système par unité de volume.

Le premier terme correspond au gain d'énergie dû à la formation d'une phase plus stable, tandis que le second terme représente la perte d'énergie causée par la formation de l'interface.

La taille critique pour qu'un germe puisse se développer, appelée rayon critique du germe ρ^* , est définie par le maximum d'énergie libre de germination, appelé barrière de germination ΔG^* . Les valeurs de ρ^* et de ΔG^* sont obtenues après dérivation de ΔG par rapport à ρ :

$$\rho^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v} \quad (\text{III.2})$$

La variation de l'énergie libre, représentée sur la figure III.1, ne diminue qu'au-delà du rayon critique ρ^* . Un germe sphérique de rayon supérieur à ρ^* aura tendance à croître plutôt qu'à se dissoudre puisque sa croissance entraîne une diminution de l'enthalpie du système.

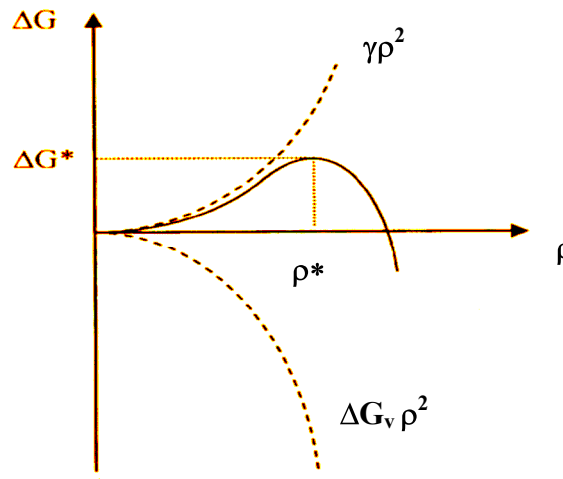


Figure III.1 : Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon du germe dans la solution solide sursaturée [3].

La vitesse de germination J dans un système multiconstitué représente le nombre de germes de taille critique qui vont croître jusqu'à une taille sur-critique par unité de temps et de volume :

$$J = N_v Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (\text{III.3})$$

Où N_v est le nombre de sites de germination disponibles, Z est le facteur de Zeldovich [62] qui prend en compte les fluctuations thermiques, β^* est la vitesse de création des liaisons atomiques et τ est le temps d'incubation nécessaire à la formation des germes critiques.

Chaque germe stable entre en régime de croissance par la suite. Ce processus est décrit dans le paragraphe suivant.

I – 1 – 2 La croissance

Il est généralement admis qu'aux températures considérées pour la précipitation, la croissance est contrôlée par la diffusion longue distance [8, 61]. En effet, la vitesse de déplacement de l'interface précipité/matrice dépend de la mobilité des atomes dans la matrice et est reliée au transfert des atomes à travers l'interface [63]. Ces processus se déroulent en série. Lorsque la majorité de l'énergie est dissipée lors de la diffusion des atomes au devant de l'interface, la croissance est dite contrôlée par la diffusion. Au contraire, lorsque la majeure partie de l'énergie est dissipée lors du transfert d'atomes à travers l'interface, la croissance est dite contrôlée par l'interface [63].

Comme la diffusion du soluté est difficile à l'état solide, il est raisonnable de supposer qu'aux températures considérées, la plupart des transformations sont contrôlées par la diffusion [63].

L'évolution du rayon moyen d'un précipité est calculée à partir du gradient de concentration à l'interface précipité/matrice. La vitesse de croissance d'un précipité dans une matrice sursaturée s'écrit [64]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{X(t) - X_i}{\left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)(X_\beta - X_i)} \frac{D}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

Avec $X(t)$ la fraction atomique dans la matrice loin du précipité, X_i la fraction atomique à l'interface, X_β la fraction atomique du précipité, D le coefficient de diffusion du soluté et V_α et V_β les volumes molaires respectifs de la matrice et du précipité (figure III.2).

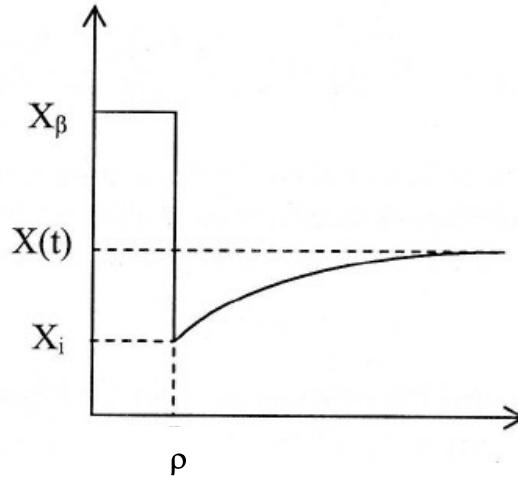


Figure III.2 : Profil de concentration à l'interface précipité – matrice [9].

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface.

I – 1 – 3 La coalescence

La théorie a tout d'abord été proposée par Wagner [65], Lifshitz et Slyozov [66] (la théorie LSW). La vitesse de coalescence contrôlée par la diffusion s'écrit :

$$\rho^3(t) - \rho_0^3 = \frac{8\gamma V_\beta D}{9kT} \frac{X_\infty}{X_\beta - X_\infty} t \quad (\text{III.5})$$

Avec ρ_0 le rayon initial du précipité, et X_∞ la fraction atomique d'équilibre donnée par le diagramme de phase.

Les modèles numériques actuels qui traitent la cinétique globale de la précipitation ont été développés à partir des modèles de la germination, croissance et coalescence présentés dans ce paragraphe. Ces modèles sont présentés de manière succincte dans la suite de ce paragraphe.

I – 2 Modèle de Johnson - Mehl- Avrami

Johnson, Mehl [67] et Avrami [68] ont développé un modèle qui décrit l'avancement des transformations de phases en terme d'évolution de fraction de phase transformée (équation III.6).

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.6})$$

Avec f , la fraction de phase transformée, k , la constante de vitesse qui dépend de la température, t , le temps de maintien en température et n , le coefficient de Johnson-Mehl-Avrami.

Cependant, ce modèle phénoménologique ne prend pas en compte les cinétiques de précipitation ou un grand nombre de précipités interagissent entre eux. Cette approche a été améliorée par Robson et al. [69, 70] qui ont développé un modèle capable de traiter des réactions simultanées de précipitation de phase M_2X , $M_{23}C_6$ et de phases de Laves dans des aciers.

I – 3 Modèle de Kampmann – Wagner

Kampmann et Wagner [71] ont développé un modèle numérique capable de prédire l'évolution de la distribution de tailles des précipités, que ce soit lors de la germination, de la croissance et de la coalescence. Ce modèle numérique est basé sur la théorie classique de

germination et croissance, présentée au paragraphe I. L'étape de coalescence est incluse dans l'étape de croissance qui assure, par la prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson (équation III.7), la dissolution des précipités les plus petits.

$$X_i = X_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_{\beta} V_\beta}{RT} \frac{1}{\rho}\right) \quad (\text{III.7})$$

Ce modèle s'applique principalement pour la simulation de la précipitation au cours de traitements anisothermes. Robson [72] a utilisé ce modèle afin de prédire l'influence de la sursaturation, de l'énergie d'interface carbure/matrice et de la diffusivité du soluté sur la transition des stades de germination, croissance et coalescence dans des alliages Cu-Co. Deschamps et al. [73] ont appliqué un modèle Kampmann Wagner modifié pour l'étude de la précipitation dans des alliages Al-Zn-Mg, en séparant le calcul en deux étapes : une étape incluant la germination et la croissance et une étape prenant en compte la coalescence. Enfin, Maugis et al. [74] ont également utilisé ce modèle pour la précipitation de carbonitrides de vanadium dans des aciers.

I – 4 DICTRA

L'approche utilisée par le logiciel DICTRA permet de prendre en compte le champ de concentration qui entoure le précipité et de résoudre rigoureusement les équations de la diffusion dans des systèmes multiconstitués avec l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface précipité/matrice [75]. Les équations de la diffusion pour un système multiconstitué (n éléments) s'écrivent [75] :

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{III.8})$$

Avec J_k la densité de flux de l'élément k, D_{kj}^n la matrice de diffusivité (n-1) x (n-1), et $\frac{\partial C_j}{\partial z}$, le gradient de concentration de l'élément j.

La résolution de ces équations peut être complexe du fait de la non-linéarité de ces équations, causée soit par les variations des coefficients de diffusion, soit par la non-linéarité des conditions limites. Ces conditions limites, telles que la composition chimique, les activités, les potentiels chimiques et les flux des éléments du système doivent être définies en fonction du

temps, de la température et de la pression [75]. La figure III.3 présente le principe du calcul de DICTRA.

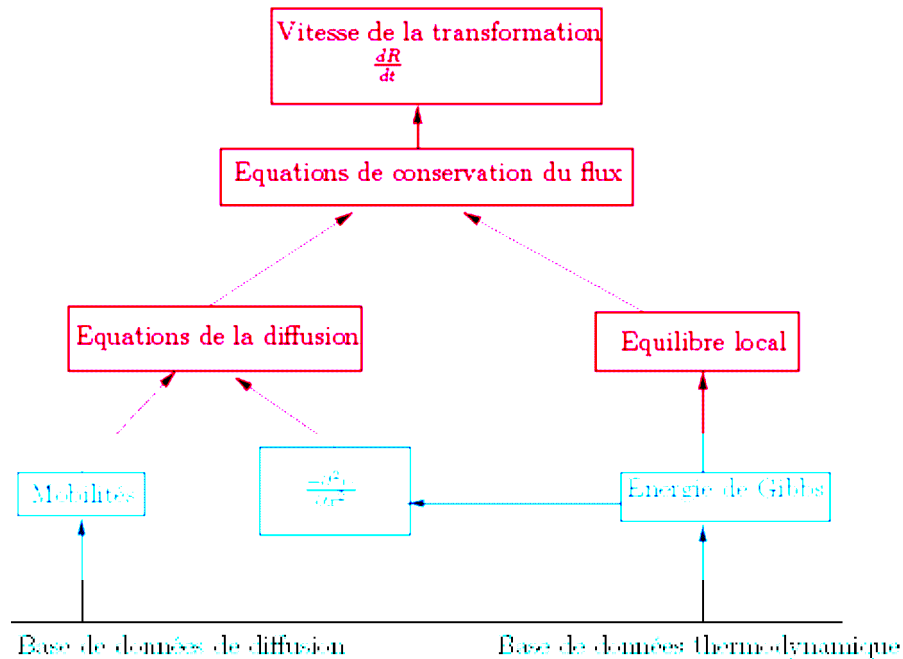


Figure III.3 : Schéma de principe du fonctionnement du calcul réalisé par DICTRA. La partie thermodynamique, effectuée par ThermoCalc, agit comme une sous-routine [3].

L'une des premières applications de ce modèle a été la simulation de la dissolution de la cémentite dans l'austénite par Ågren et al. [76]. De plus, Ghosh et al. [36] ont étudié la précipitation paraéquilibre de la cémentite dans des nuances modèles d'aciers à haute résistance. Enfin, Schneider et al. [77] ont analysé la croissance des carbures M_6C , $M_{23}C_6$ et M_{7C_3} dans un acier à 12% de chrome et 0.1% de carbone. Malheureusement, l'utilisation de DICTRA pour la résolution de problèmes complexes, comme ceux rencontrés dans des alliages du type X38CrMoV5, est très difficile et peu appropriée [3].

Au cours de ces dernières années, la croissance de la capacité des ordinateurs a permis de développer des modèles plus performants comme le modèle de cinétique de Monte Carlo [78] ou la méthode des champs moyens [79]. Bien que tous ces modèles aient été utilisés pour simuler la précipitation dans des alliages modèles, leur application dans des systèmes multiconstitués est toujours réduite soit par des capacités prédictives limitées et/ou des difficultés numériques pour résoudre des problèmes hautement non linéaires. Au cours de cette étude, un modèle développé récemment et implémenté dans le logiciel MatCalc a été utilisé

pour simuler la précipitation au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques à 5% de chrome. Ce modèle est présenté dans la suite de ce chapitre.

II – Modélisation de la précipitation avec MatCalc

L'architecture de MatCalc est présentée figure III.4. MatCalc est un logiciel dont le but est de simuler des processus thermocinétiques dans les alliages métalliques ainsi que l'évolution de leur microstructure. La mise en données consiste à définir la composition chimique de l'alliage ainsi que les phases (matrice et carbures susceptibles de se former) et les bases de données thermodynamique et cinétique. Les carbures précipitent à partir d'une matrice dont les paramètres microstructuraux ont été définis comme condition initiale. Les sites de germination doivent être connus, et sont généralement déterminés à partir d'observations microstructurales. Les énergies d'interface précipité/matrice et la composition des germes, sont calculées pour chaque précipité à l'aide d'une base de données thermodynamiques.

Ce logiciel utilise un modèle par classe [42]. Chaque classe de précipité k est caractérisée par un nombre de précipités N_k^P , d'un rayon moyen ρ_k et d'une composition chimique α_k^i . A chaque pas de temps Δt et pour chaque précipité, la vitesse de germination J est évaluée (équation III.3) et une nouvelle classe de précipités est ajoutée ($N_k^P = J \cdot \Delta t$). Un rayon de germe sur-critique est assigné à la nouvelle classe créée afin que les précipités de cette classe puissent croître au pas de temps suivant. Le nombre total de classes m est alors incrémenté de 1.

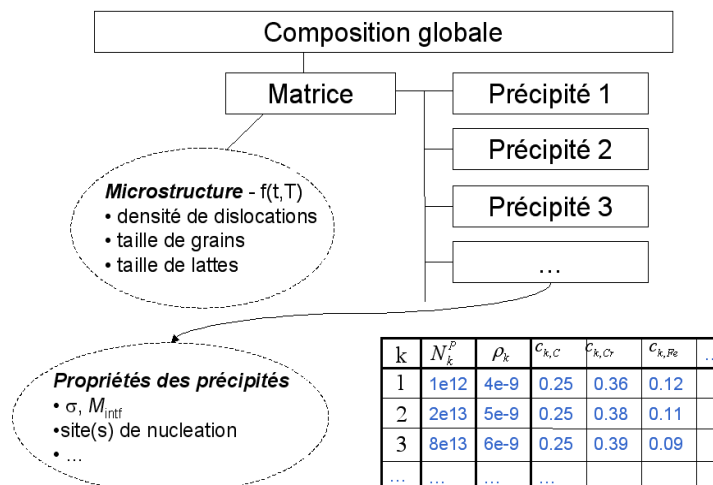


Figure III.4 : Architecture utilisée pour la simulation de la précipitation [42].

Une fois la mise en données effectuée, un processus itératif traite la séquence de précipitation qui regroupe germination/croissance/dissolution (figure III.5).

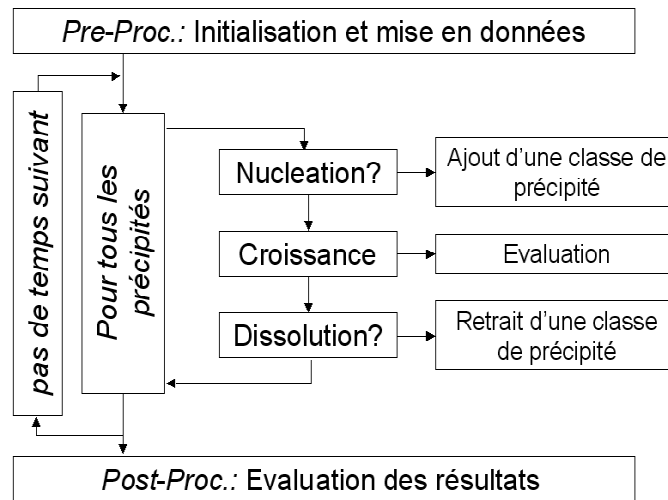


Figure III.5 : Principe du calcul dans MatCalc [42].

La germination est traitée par la théorie classique de la germination présentée au paragraphe I.1. La croissance est traitée à l'aide du principe d'extremum d'Onsager [80, 81]. Ce principe stipule que, lors de la croissance d'un précipité, le système va évoluer de manière à dissiper le maximum d'entropie. La coalescence est une conséquence des interactions entre les précipités dans chacune de leur classe. L'étape de coalescence est incluse dans l'étape de croissance qui assure, par la prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson, la dissolution des précipités les plus petits. Ce traitement numérique de la coalescence a été réalisé dans les années 1980 à l'aide du modèle numérique de Kampmann-Wagner [71].

II – 1 Le traitement numérique de la croissance par MatCalc

La figure III.6 représente le profil de concentration autour d'un précipité dans le cas où les concentrations à l'équilibre local varient pendant la croissance du précipité et que les profils de concentration sont pris en compte de part et d'autre du précipité [82].

$C_{i,\beta}$ est la concentration à l'interface en atomes B dans le précipité β , $C_{i,\alpha}$ la concentration à l'interface en atomes B dans la matrice α , C_0 la concentration globale en atomes B de la matrice α , v la vitesse de l'interface et J le flux d'atomes B.

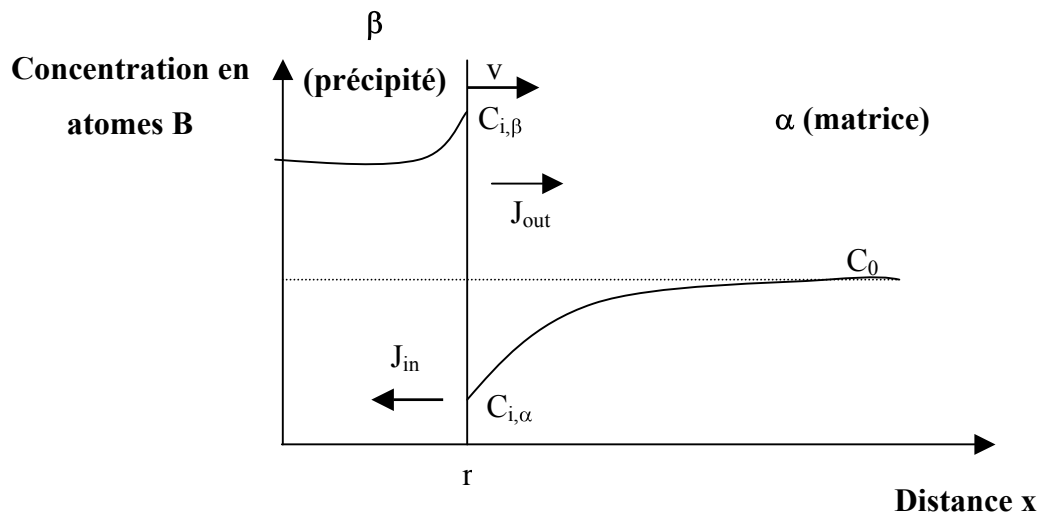


Figure III.6 : Profils de concentration lors de la croissance d'un précipité [82].

La relation entre la vitesse de l'interface et les compositions locales à l'interface est donnée par la conservation de la masse [82] :

$$J_{i,in} - J_{i,out} = v(C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}) \quad (\text{III.9})$$

Le problème majeur pour résoudre cette équation est d'accéder aux compositions à l'équilibre, définies par les conodes dans les diagrammes de phases, qui permettent d'obtenir une vitesse suffisamment lente pour maintenir l'équilibre à l'interface. La définition de ces conodes est un problème hautement non linéaire, difficile à résoudre numériquement dans des systèmes multiconstitués [82].

Afin de diminuer la complexité du problème, des hypothèses doivent être formulées. La première hypothèse est d'utiliser un profil de concentration moyen autour du précipité afin d'éviter les profils complexes de concentrations de part et d'autre de l'interface précipité/matrice. La deuxième hypothèse consiste à utiliser le principe de l'extremum thermodynamique d'Onsager [80, 81] qui est basé sur l'hypothèse qu'un système hors équilibre évolue de manière à produire le maximum d'entropie.

L'idée de base est de considérer un alliage avec une composition chimique homogène dans lequel la précipitation de particules est possible. Ces précipités sont distribués statistiquement et chacun de ces précipités se trouve au sein d'une matrice homogène. La figure III.7 présente les profils de concentration lorsque les précipités sont entourés d'un champ de concentration moyen.

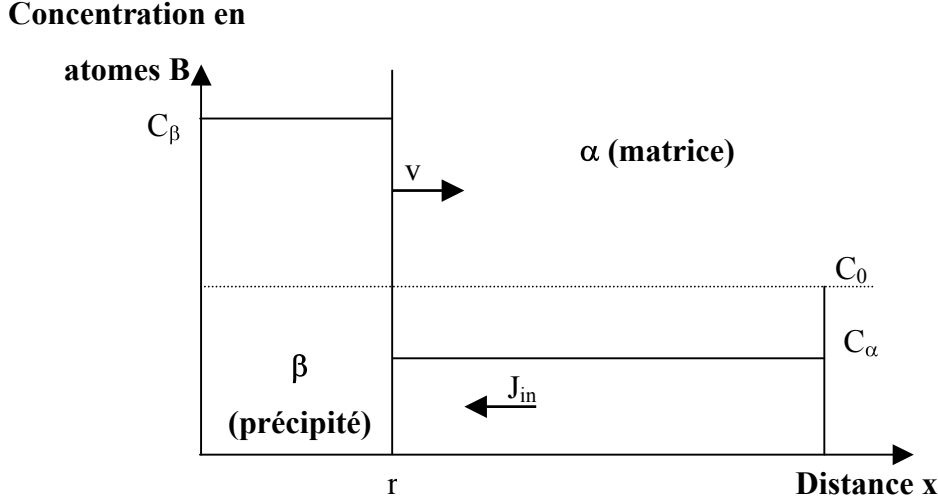


Figure III.7 : Champ de concentration moyen autour du précipité [82].

Energie libre totale du système

L'énergie libre totale du système défini précédemment contenant n éléments et m précipités est donnée par [83] :

$$G = \sum_{i=1}^n N_{0i} \mu_{0i} + \sum_{k=1}^m \frac{4\pi\rho_k^3}{3} \left(\lambda_k + \sum_{i=1}^n c_{ki} \mu_{ki} \right) + \sum_{k=1}^m 4\pi\rho_k^2 \gamma_k \quad (\text{III.10})$$

Avec $n = s + p$, s étant les éléments en substitution et p ceux en insertion dans le système.

Le premier terme représente l'énergie libre de la matrice, avec N_{0i} le nombre de moles de l'élément i dans la matrice et μ_{0i} ($i = 1, \dots, n$) le potentiel chimique de cet élément i . Le deuxième terme représente l'énergie libre des m précipités, avec λ_k ($k = 1, \dots, m$) qui prend en compte les énergies élastiques et plastiques liées à l'expansion volumique des précipités dans la matrice et μ_{ki} ($k = 1, \dots, m, i = 1, \dots, n$) le potentiel chimique de l'élément i dans les précipités, c_{ki} ($k = 1, \dots, m, i = 1, \dots, n$) la concentration moyenne dans le précipité. Le troisième terme prend en compte l'énergie d'interface précipité/matrice γ_k ($k = 1, \dots, m$). [83]

L'équation III.10 décrit l'énergie libre totale du système dans un état thermodynamique qui est défini par des paramètres d'états indépendants ρ_k ($k=1, \dots, m$) et c_{ki} ($k=1, \dots, m, i=1, \dots, n$). Les autres paramètres peuvent être déterminés à partir de la loi de conservation de la masse établie pour chaque élément i [83] :

$$N_{0i} = N_i - \sum_{k=1}^m \frac{4\pi\rho_k^3}{3} c_{ki} \quad (i=1, \dots, n) \quad (\text{III.11})$$

Avec N_{0i} le nombre de moles de l'élément i dans la matrice. Etant donné qu'un élément peut être choisi comme référence, la conservation globale de la masse donne [83] :

$$\sum_{i=1}^s N_{0i} = N_0 \quad (i=1, \dots, s) \quad (\text{III.12})$$

Avec N_0 le nombre total d'éléments en substitution i dans la matrice.

La concentration moyenne dans le précipité k ($k=1, \dots, m$) est donnée par [83] :

$$c_{ki} = \frac{u_{ki}}{\Omega} \quad (i=1, \dots, n) \quad (\text{III.13})$$

Avec u_{ki} , la fraction de sites de l'élément i dans le précipité k et Ω , le volume molaire des éléments en substitution.

La concentration moyenne c_{0i} des éléments i dans la matrice est donnée par [83] :

$$c_{0i} = \frac{N_{0i}}{\Omega N_0} \quad (i=1, \dots, n) \quad (\text{III.14})$$

En prenant en compte l'équation (III.11), l'énergie libre G s'exprime alors [83] :

$$G = \sum_{i=1}^n N_{0i} \mu_{0i} + \sum_{k=1}^m \frac{4\pi\rho_k^3}{3} \left(\lambda_k + \sum_{i=1}^n c_{ki} (\mu_{ki} - \mu_{0i}) \right) + \sum_{k=1}^m 4\pi\rho_k^2 \gamma_k \quad (\text{III.15})$$

La variation de l'énergie libre G en fonction des paramètres d'état ρ_k et c_{ki} est donnée par [83] :

$$\frac{\partial G}{\partial \rho_k} = 8\pi\rho_k \gamma_k + 4\pi\rho_k^2 \left[\lambda_k + \sum_{i=1}^n c_{ki} (\mu_{ki} - \mu_{0i}) \right] \quad (\text{III.16})$$

($k = 1, \dots, m$)

$$\frac{\partial G}{\partial c_{ki}} = \frac{4\pi\rho_k^3}{3} (\mu_{ki} - \mu_{0i}) \quad (\text{III.17})$$

($k = 1, \dots, m$ et $i = 1, \dots, n$)

Dissipation de l'énergie de Gibbs

Lors de la croissance, le système évolue vers un état d'équilibre plus stable thermodynamiquement. Cette évolution s'accompagne d'une dissipation d'énergie libre. Dans MatCalc, trois mécanismes permettent de dissiper cette énergie : [84]

- Dissipation par mouvement de l'interface (Q_1),
- Dissipation par diffusion dans le précipité (Q_2),
- Dissipation par diffusion dans la matrice (Q_3).

La vitesse totale de dissipation de l'énergie libre est la somme de ces trois contributions :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (\text{III.18})$$

La variation de Q en fonction des paramètres cinétiques $\dot{\rho}_k$, vitesse de variation du rayon des précipités et \dot{c}_{ki} , vitesse de variation de composition chimique des précipités est donnée par : [83]

$$\frac{\partial Q}{\partial \dot{\rho}_k} = 8\pi\rho_k \left[\frac{1}{M_k} + RT\rho_k \sum_{i=1}^n \frac{(c_{ki} - c_{0i})^2}{c_{0i}D_{0i}} \right] \rho_k + \frac{8\pi RT\rho_k^4}{3} \sum_{i=1}^n \frac{c_{ki} - c_{0i}}{c_{0i}D_{0i}} \dot{c}_{ki} \quad (\text{III.19})$$

($k = 1, \dots, m$)

$$\frac{\partial Q}{\partial c_{ki}} = \frac{8\pi RT\rho_k^4}{3} \frac{c_{ki} - c_{0i}}{c_{0i}D_{0i}} \dot{\rho}_k + \frac{8\pi RT\rho_k^5}{45} \left[\left(\frac{1}{c_{ki}D_{ki}} + \frac{5}{c_{0i}D_{0i}} \right) \dot{c}_{ki} \right] \quad (\text{III.20})$$

($k = 1, \dots, m, i = 1, \dots, n$)

Principe thermodynamique d'Onsager

Kozeschnik et al. [83] montrent que l'application du principe d'extremum thermodynamique développé par Lars Onsager [80, 81], permet d'exprimer les équations (III.19) et (III.20) sous la forme d'un système d'équations linéaires qui décrivent la variation du rayon et de la composition des précipités. D'après ce principe, un système qui n'est pas à l'équilibre va évoluer de façon à produire un maximum d'entropie. Si q_i ($i=1, \dots, k$) est un paramètre d'état du système sous une température et une pression constantes, l'énergie libre totale du système peut être définie au moyen de q_i ($G = G(q_1, q_2, \dots, q_k)$) et la vitesse totale de

dissipation de l'énergie libre Q peut être exprimée à l'aide de q et de \dot{q}_i ($Q=Q(q_1, q_2, \dots, q_k, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_k)$).

L'évolution du système est alors donnée par :

$$\frac{\partial G}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial \dot{q}_i} \quad (\text{III.21})$$

En appliquant le principe thermodynamique d'Onsager, les équations à résoudre deviennent [83] :

$$\frac{\partial G}{\partial \rho_k} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial \dot{\rho}_k} \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{\partial G}{\partial c_{ki}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial \dot{c}_{ki}} \quad (\text{III.23})$$

La matrice de ces équations linéaires peut être décomposée pour chaque valeur de k en m ensembles d'équations linéaires de dimension n .

Si on définit pour un k fixé : $y_1 \equiv \dot{\rho}_k$, $y_i \equiv \dot{c}_{ki}$, $i = 2, \dots, n+1$, alors l'ensemble des équations linéaires peut s'écrire :

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} y_j = B_i, i = 1, \dots, n \quad (\text{III.24})$$

Le détail des expressions des coefficients de la matrice A_{ij} et du vecteur B_i sont décrits dans la référence [83].

II – 2 Simulation de la précipitation au cours du traitement thermique à l'aide de MatCalc

II – 2 – 1 Mise en données des paramètres d'entrée du modèle

La simulation de la précipitation a été réalisée pour un acier ayant subi une austénitisation de 30min, suivie d'une trempe à l'air, d'un premier revenu à 550°C pendant 2h, et d'un deuxième revenu de 2h à plus haute température. Les températures d'austénitisation et de deuxième revenu dépendent de la composition chimique de l'acier (tableau I.2).

II – 2 – 1 – 1 Domaines de précipitation

La composition chimique, les phases ainsi que les précipités de l'acier étudié, doivent être définis. De plus, sachant que le traitement thermique prévoit une austénitisation et deux revenus, il est nécessaire de définir deux domaines dans lesquels les carbures sont susceptibles de précipiter : les domaines austénitique et ferritique. En effet, l'absence de données sur les coefficients de diffusion dans la martensite entraîne obligatoirement l'utilisation de coefficients de diffusion préalablement déterminés dans la ferrite [77, 85]. Les domaines de précipitation sont caractérisés par une taille de grains, une taille de lattes et une densité de dislocations.

Tailles de grains

Les tailles de grains ont été mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB) associée à de l'analyse d'images sur les nuances prévues par le plan expérimental [3]. L'étude de la taille des grains primaires austénitiques a permis de valider pour chaque nuance les températures d'austénitisation, calculée à l'aide de ThermoCalc [3]. En effet, pour que l'acier X38CrMoV5 possède une bonne résistance mécanique associée à une ténacité suffisante, il est nécessaire d'atteindre une taille de grains de l'ordre de $20\mu\text{m}$ (indice ASTM de 8) [86]. La figure III.8 présente les évolutions de l'indice de taille de grains ASTM et de la fraction molaire de carbures non dissous en fonction de la température d'austénitisation [3]. Une bonne corrélation est obtenue entre la température à partir de laquelle le grain grossit très rapidement et la température pour laquelle le taux de précipitation de carbure VC est de 0.4% en fraction molaire (à 980°C).

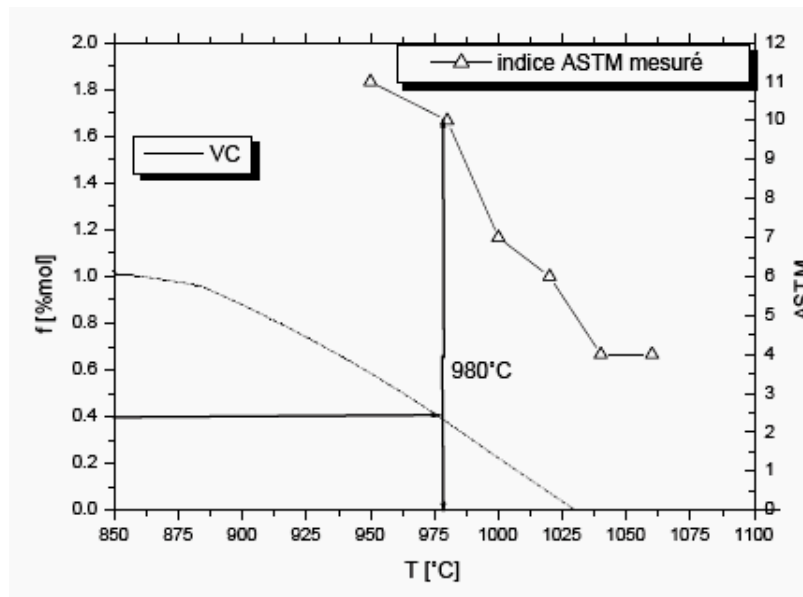


Figure III.8 : Etude de la mise en solution de la nuance X38CrMoV5. Abaque taille de grains/fraction molaire de carbures calculée via ThermoCalc [3].

En effet, les carbures VC jouent un rôle majeur durant l'austénitisation pour bloquer le grossissement de grains. Le contrôle de la quantité de carbures VC avant trempe est important, d'une part, pour minimiser le grossissement de grains et, d'autre part, pour que toutes les nuances du plan expérimental présentent la même quantité de carbone disponible après trempe [3]. La fraction molaire de carbures VC, présents à la température de 980°C, est calculée à partir du diagramme d'équilibre de la nuance X38CrMoV5 à l'aide de la règle des segments inverses (figure III.9). La taille de grains ainsi déterminée est de l'ordre de 10µm. Ce paramètre restera constant lors de la simulation.

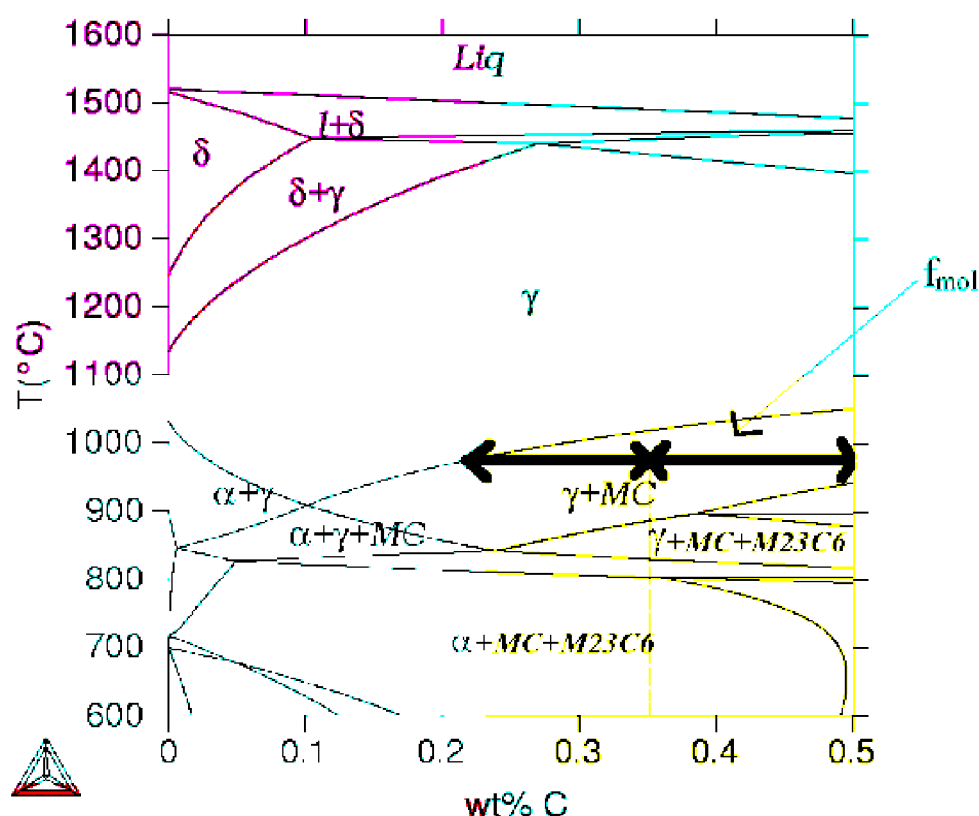


Figure III.9 : Diagramme d'équilibre de la nuance X38CrMoV5 [3].

Tailles de lattes martensitiques

La microstructure a révélé des lattes de martensite revenue de tailles hétérogènes variant entre 0,1µm et 2µm en largeur et entre 0,5µm et 15µm de longueur [3]. Les autres nuances étudiées présentent une microstructure semblable à celle de la nuance X38CrMoV5. Comme la structure en lattes présente des hétérogénéités importantes, il est alors nécessaire d'étudier l'influence de la variation de la taille de lattes sur les résultats de la simulation en termes de fraction volumique et de taille de précipités. L'étude de sensibilité de ce paramètre a été

réalisée sur la précipitation du carbure M_7C_3 au cours d'une austénitisation à 980°C pendant 30min suivie d'une trempe à l'air et un revenu à 550°C pendant 2h de la nuance X38CrMoV5. Les bases de données utilisées dans l'étude paramétrique ainsi que dans les calculs réalisés sur les nuances étudiées sont TCFE3 [75] et MOB2 [75].

Les figures III.10 et III.11 présentent respectivement les évolutions de la fraction volumique et du rayon moyen des carbures M_7C_3 en fonction de la taille de lattes au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Le joint de lattes est supposé, dans ce cas, être l'unique site de germination des carbures M_7C_3 . Les tailles de lattes martensitiques considérées sont : $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. L'augmentation d'un facteur 10 engendre une diminution d'un facteur 2 de la fraction volumique et une légère diminution du rayon moyen des précipités. En effet, la taille de lattes définit le nombre de sites de germination potentiels pour les carbures. L'augmentation du nombre de sites de germination a pour conséquence de favoriser la germination en augmentant la vitesse de germination J (équation III.3). De plus, l'augmentation du nombre de sites de germination va réduire la taille des carbures au stade de leur croissance.

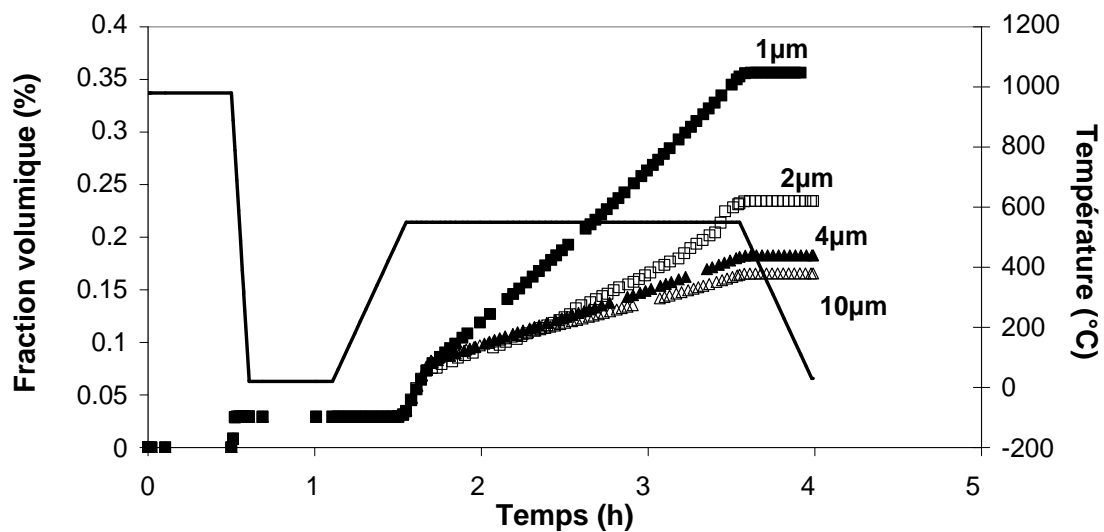


Figure III.10 : Influence de la taille de lattes martensitiques sur l'évolution de la fraction volumique des carbures M_7C_3 .

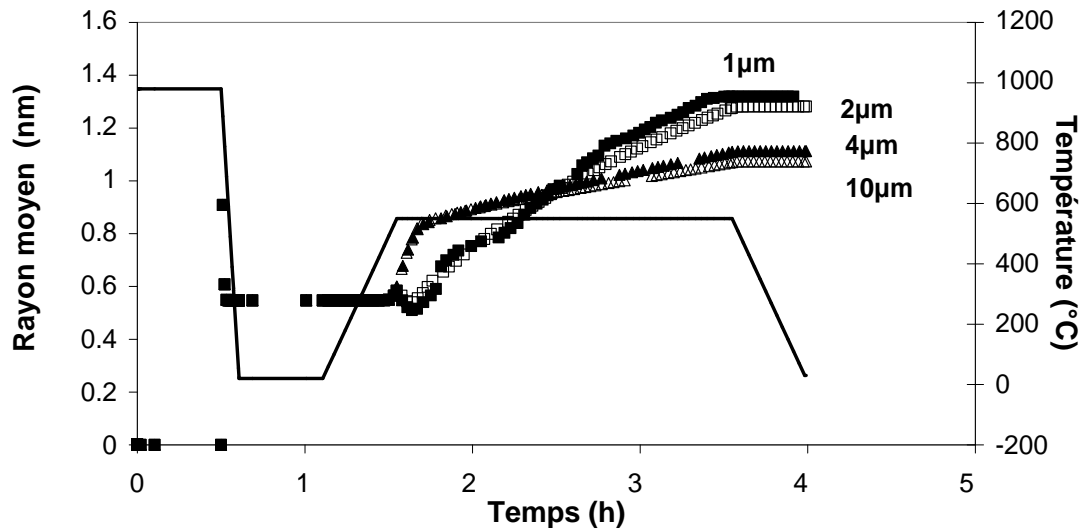


Figure III.11: Influence de la taille de lattes martensitiques sur l'évolution du rayon moyen des carbures M_7C_3 .

La taille des lattes de martensite a donc une influence significative sur la germination des carbures car ce paramètre joue sur la densité de sites de germination. Cependant, ce paramètre peut être déterminé par MEB associée à de l'analyse d'image avec une grande précision ($0.05\mu\text{m}$ par pixel) [3]. L'incertitude de la mesure de ce paramètre ne va donc pas engendrer de grandes fluctuations dans les résultats de la simulation. La taille de lattes utilisées lors du calcul est de $2\mu\text{m}$ avec un taux d'élongation de 10 [3]. Ce paramètre restera fixe lors de la simulation.

Densité de dislocations

La densité de dislocations a été déterminée par Mébarki [2] sur la nuance X38CrMoV5 aux états trempé, puis trempé et revenu à 580°C , 620°C et 640°C , en utilisant une procédure d'analyse de profils de pics de diffraction de rayons X développée par Ungar [87, 88]. Le tableau III.1 présente les valeurs obtenues aux différents états thermiques étudiés. La valeur déterminée à l'état trempé est de $2.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$. L'augmentation de la température de revenu a pour effet de diminuer la densité de dislocations. Cependant, cette méthode ne permet la détermination de la densité de dislocations qu'à un facteur 10 près.

Traitements thermiques	Densité de dislocations (10^{15} m^{-2})
Trempe	24.64
580°C	16.8
620°C	6.55
640°C	1.01

Tableau III.1 : Densités de dislocations déterminées par Mébarki sur la nuance X38CrMoV5. [2]

A la vue de tous ces éléments, il apparaît important d'étudier l'influence de la densité de dislocations sur la précipitation des carbures au cours du traitement thermique.

Les figures III.12 et III.13 présentent les évolutions de la fraction volumique et du rayon moyen des carbures M_7C_3 en fonction de la densité de dislocations. Les dislocations sont supposées être le site unique de germination des carbures M_7C_3 . Les densités de dislocations étudiées sont : 10^{15} m^{-2} , 10^{16} m^{-2} et 10^{17} m^{-2} . L'augmentation de la densité de dislocations d'un facteur 10 augmente d'un facteur 3 la fraction volumique des carbures M_7C_3 et réduit d'un facteur 1.5 la taille des carbures. En effet, l'augmentation de la densité de dislocation accroît le nombre de sites potentiels de germination, accélérant ainsi la vitesse de germination J (équation III.3). De plus, l'augmentation du nombre de précipités va diminuer leur taille lors de la croissance.

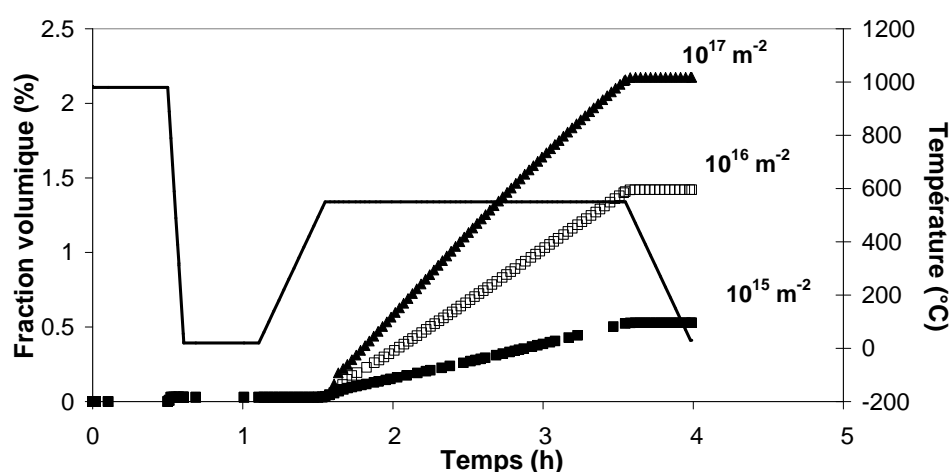


Figure III.12 : Evolution de la fraction volumique des carbures M_7C_3 en fonction de la densité de dislocations.

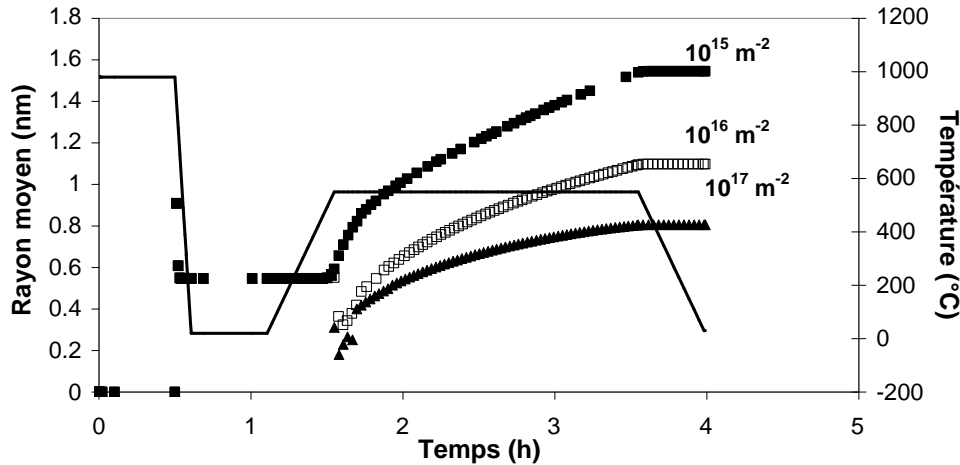


Figure III.13 : Evolution du rayon moyen des carbures M_7C_3 en fonction de la densité de dislocations.

La densité de dislocations a donc une très grande influence sur la germination et la croissance des carbures. Cependant, un facteur 10 peut engendrer de grandes modifications dans les résultats de la simulation. La méthode développée par Ungar [87, 88] ne permettant d'atteindre une précision inférieure à un facteur 10, ce paramètre a été ajusté dans le domaine de valeurs $10^{14} \text{ m}^{-2} - 10^{16} \text{ m}^{-2}$, domaine de valeurs trouvé dans la littérature [2, 89, 90]. La méthode d'ajustement sera détaillée lors de la présentation des simulations réalisées sur les nuances du plan d'expérience.

II – 2 – 1 – 2 Carbures susceptibles de précipiter

Carbures pris en compte

Il est nécessaire de définir préalablement les carbures qui peuvent potentiellement précipiter au cours du traitement thermique étudié. Les carbures pris en considération lors de la simulation sont les carbures de vanadium de type MC, les carbures de chrome de type M_7C_3 et les carbures de fer de type M_3C car ils ont été mis en évidence expérimentalement dans la nuance X38CrMoV5 (chapitre II).

Carbures $M_{23}C_6$

Les carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ sont également des carbures qui peuvent potentiellement précipiter au cours du revenu. D'une part, Mébarki [2] a mis en évidence expérimentalement que ce carbure est un carbure primaire qui n'évolue pas lors des deux revenus à 550°C et 605°C pendant 2h. D'autre part, Michaud [3] a montré, lors de simulations réalisées sur la nuance X38CrMoV5, que ce carbure précipite dès le premier revenu à 550°C.

Ce résultat est en contradiction avec les résultats expérimentaux de Mébarki [2]. La précipitation trop rapide de ce carbure lors de la simulation pourrait s'expliquer par des valeurs erronées dans les bases de données utilisées. Enfin, un calcul à l'équilibre thermodynamique, réalisé à l'aide de MatCalc, met en évidence que les deux carbures d'équilibre dans la nuance X38CrMoV5 sont les carbures $M_{23}C_6$ et MC. Une étude plus approfondie devrait être réalisée pour mieux expliquer la précipitation prématurée des carbures $M_{23}C_6$ lors de la simulation. Pour s'affranchir de ce problème, ce carbure n'a pas été pris en compte lors de la simulation.

Prise en compte des carbures primaires VC lors de l'austénitisation

Il a été établi précédemment que toutes les nuances étudiées présentent une fraction molaire de carbures VC de 0.4% [3]. Pour prendre en compte la présence de carbures primaires de vanadium non dissous au cours de l'austénitisation, les quantités de carbone et de vanadium nécessaires à la précipitation une fraction molaire de 0.4% de carbures de vanadium ont été calculées, puis retirés de la composition chimique nominale de l'acier.

Carbures M_3C à la composition paraéquilibre

Les carbures de fer de type M_3C précipitent via un mécanisme paraéquilibre [91]. Le paraéquilibre est un équilibre contraint où le rapport entre le nombre d'atomes de fer et le nombre d'atomes en substitution est identique dans la matrice (bainite ou martensite) et dans les carbures M_3C . En effet, de nombreux auteurs [24, 26, 36, 40, 55, 56, 92-94] ont mis en évidence, par sonde atomique, que les éléments d'alliages tels que le chrome, le molybdène, le manganèse et le silicium ne sont pas redistribués entre la matrice et les carbures M_3C suivant les conditions d'équilibre thermodynamique aux premiers stades du revenu d'aciers. Le formalisme mathématique introduit dans MatCalc est basé sur la minimisation de l'énergie libre et sur l'utilisation d'un modèle de sous-réseaux établi par Hillert et Staffanson [95].

Le silicium, qui a une très faible solubilité dans les carbures M_3C à l'équilibre thermodynamique [96], peut également être piégé dans ces carbures à la composition paraéquilibre. Babu et al [92] ont montré que la concentration en silicium dans la matrice et dans la cémentite est la même aux premiers stades du revenu d'un acier Fe-C-Si-Mn. La base de données thermodynamique TCFe3 omet de prendre en compte le fait que le silicium puisse intégrer le sous-réseau des carbures M_3C [97] à la condition du paraéquilibre. C'est pourquoi, le silicium a été ajouté dans la base TCFe3 de la manière suivante :

CONST CEMENTITE : CO,CR,FE%,MN,MO,NB,NI,SI,V,W : C,N

Enfin, les analyses en MET et DNPA ont mis en évidence que les carbures M_3C ont une forme allongée. Un facteur de forme a alors été introduit pour prendre en compte la forme de ces carbures [98]. Le facteur de forme restera constant pendant la simulation.

Sites de germination

La gestion des sites de germination dans MatCalc est décrite annexe B. Les sites de germination doivent être définis suivant les domaines de précipitation :

- Dans l'austénite, le site de germination est le joint de grains austénitiques.
- Dans la ferrite, les joints de lattes et les dislocations dans la martensite sont les sites de germination considérés. En effet, ces principaux sites, énergétiquement favorables, ont été mis en évidence par de nombreux auteurs [33, 51, 53].

Energie d'interface carbure/matrice

Les précipités sont séparés de la matrice les entourant par une interface. A chaque fois que cette interface s'étend ou se rétracte, de l'énergie est soit consommée, soit libérée. Cette énergie γ est un paramètre important lors de la simulation de la précipitation. Une petite variation de ce paramètre peut avoir un impact important sur la germination, la croissance et la coalescence des précipités [82]. En effet, la barrière de germination ΔG^* étant proportionnelle à γ^3 (équation III.2), une petite variation de ce paramètre peut supprimer la germination des précipités. Cependant, les valeurs des énergies d'interface carbure/matrice ne sont généralement pas bien connues car γ dépend de paramètres difficilement accessibles expérimentalement, tels que la cristallographie de la matrice et du précipité, de la composition chimique de chaque phase et de leur degré de cohérence [82].

Les valeurs d'énergies d'interface carbure/matrice généralement trouvées dans la littérature varient entre 0.03 à 0.2 J.m⁻² pour les interfaces cohérentes [99] et peuvent atteindre 0.5 à 1 J.m⁻² pour les interfaces incohérentes [104]. Yamasaki et al. [100] ont simulé la précipitation des carbures V_4C_3 et la dissolution des carbures M_3C en utilisant une valeur d'énergie d'interface carbures MC/matrice de 0.2 J.m⁻².

MatCalc calcule les énergies d'interface à l'aide d'une méthode utilisant l'hypothèse des liaisons brisées entre atomes proches voisins émise par Becker [82], qui a montré que l'énergie totale du système est la somme des énergies des liaisons atomiques [101]. Pendant la

précipitation de carbures dans une matrice, des liaisons atomiques sont brisées et de nouvelles sont créées. L'énergie d'interface carbure/matrice peut alors être définie comme étant la somme des énergies de liaisons atomiques créées moins la somme des énergies de liaisons atomiques brisées [102]. La figure III.14 présente la méthode de Becker de manière schématique. Soient deux blocs, le bloc 1 représente la matrice avec une composition $X_{i,M}$ et le bloc 2 représente un précipité de composition $X_{i,P}$. Lors de la formation d'un carbure dans une matrice, des liaisons matrice/précipité sont créées, et conjointement, les propres liaisons atomiques de la matrice sont brisées. Ceci est schématisé sur la figure III.14 par les blocs 3 et 4. L'énergie des nouvelles interfaces créées peut alors être calculée comme la somme des énergies des nouvelles liaisons dans les blocs 3 et 4 moins la somme des énergies des liaisons brisées dans les blocs 1 et 2. [82]

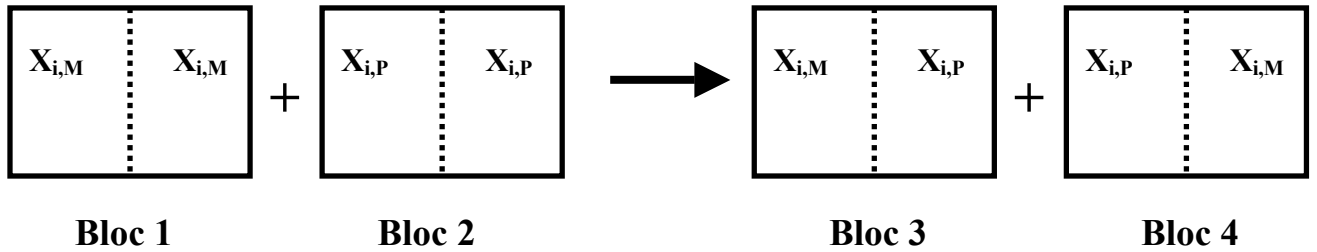


Figure III.14 : Calcul des énergies d'interface par la méthode de Becker [82].

Les énergies d'interface peuvent être calculées à l'aide de l'équation suivante [103] :

$$\gamma = \frac{n_s \cdot z_{s,eff}}{N \cdot z_{L,eff}} \cdot \Delta E_{sol} \quad (III.25)$$

Avec n_s le nombre d'atomes par unité d'interface, N le nombre d'Avogadro, $z_{s,eff}$ le nombre de liaisons atomiques brisées à l'interface, $z_{L,eff}$ le nombre de coordination du système. L'énergie d'interface est directement liée à l'enthalpie de solution des précipités dans une matrice infinie (ΔE_{sol}), qui est calculée à partir des bases de données thermodynamiques :

$$\Delta E_{sol} = \frac{\partial H}{\partial f_p} \quad (III.26)$$

Avec H , l'enthalpie molaire du système et f_p la fraction de phase précipitée.

L'énergie d'interface étant difficilement accessible, il est donc particulièrement pertinent d'étudier l'influence de cette énergie sur les résultats de la simulation.

Les figures III.15 et III.16 présentent respectivement les évolutions de la fraction volumique et du rayon moyen des carbures M_7C_3 en fonction de l'énergie d'interface (γ). Les valeurs des énergies d'interface prises en compte sont : 0.3 J.m^{-2} , 0.4 J.m^{-2} et 0.5 J.m^{-2} . Les précipités M_7C_3 germent à la fois sur les dislocations et les joints de lattes.

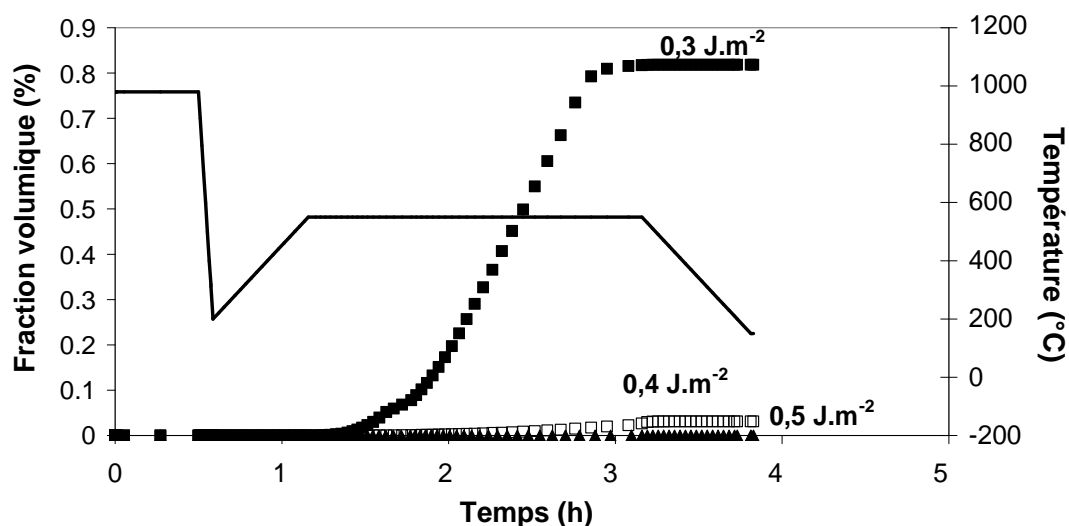


Figure III.15 : Evolution de la fraction volumique des carbures M_7C_3 en fonction de l'énergie d'interface.

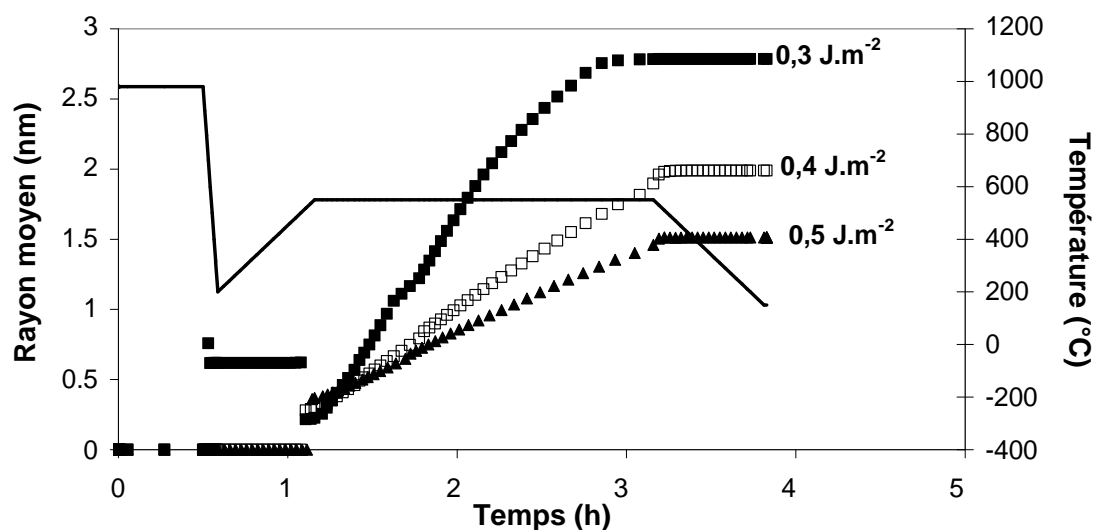


Figure III.16 : Evolution du rayon moyen des carbures M_7C_3 en fonction de l'énergie d'interface.

L'augmentation de la valeur de l'énergie d'interface diminue à la fois la fraction volumique et le rayon moyen des précipités. La barrière de germination étant proportionnelle à γ^3 , une

augmentation de 0.1J.m^{-2} de γ peut supprimer la précipitation des carbures. Un résultat similaire serait obtenu pour les autres types de précipités.

L'énergie d'interface carbure/matrice est donc un paramètre majeur lorsque l'on traite la simulation en termes de germination, croissance et coalescence. Cependant, ce paramètre est très difficile à déterminer expérimentalement. Dans la pratique, les énergies d'interface sont de ce fait considérées comme un paramètre ajustable [104]. MatCalc, qui utilise la méthode de Becker [101], calcule les énergies d'interface à partir des enthalpies présentes dans les bases de données. En utilisant cette méthode, Sonderegger et al. [105] ont simulé la précipitation au cours du traitement thermique d'un acier à double précipitations de carbures et d'intermétalliques. Ils ont montré que le nickel et l'aluminium ne sont pas correctement pris en compte dans la base de données TCFE3. Ceci engendre une erreur dans le calcul de l'enthalpie ΔE_{sol} (équation III.26). A travers ces éléments, un ajustement des énergies d'interface carbure/matrice semble justifié.

III – Simulation de la précipitation au cours du traitement thermique

La simulation de la précipitation a été réalisée à partir des paramètres d'entrée du modèle présentés dans le paragraphe II. La densité de dislocations et les énergies d'interface carbure/matrice ont été ajustées à l'aide d'une méthode décrite dans le paragraphe suivant.

III – 1 Précipitation au cours du traitement thermique de la nuance référence X38CrMoV5

III – 1 – 1 Paramètres d'entrée

Les tableaux III.2 et III.3 présentent les paramètres d'entrée pris en compte respectivement pour les deux domaines de précipitation et les carbures considérés, pour la simulation de la précipitation au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Le traitement thermique de cette nuance comprend une austénitisation à 980°C pendant 30min, suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à 550°C et 605°C pendant 2h.

Tous les paramètres pris en compte pour les domaines de précipitation tels que les tailles de grains et de lattes ainsi que les densités de dislocations sont des paramètres qui restent fixes au

cours de la simulation. Les tailles de grains et de lattes ont été mesurées expérimentalement, alors que la densité de dislocations dans la ferrite et les énergies d'interface carbures/matrice ont été ajustées. La valeur de la densité de dislocations dans l'austénite prise en compte lors de la simulation est issue de la littérature (10^{11} m^{-2}) [89]. Cette valeur restera constante lors de la simulation et ne sera pas ajustée car les dislocations ne sont pas considérées comme des sites de germinations dans l'austénite.

Domaines de précipitation	Paramètres	Valeurs	Paramètres fixes pendant la simulation
Austénite	Taille de grains	10 μm	
	Densité de dislocations	10^{11} m^{-2} [89]	
Ferrite	Taille de lattes	2 μm	
	Taux d'élancement	10	
	Densité de dislocations	5.10^{15} m^{-2}	

Tableau III.2 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque domaine de précipitation.

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de Germination	Energies D'interface
M_3C	Austénite	Joints de grains	$[0.21 - 0.47] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
M_7C_3	Austénite	Joints de grains	$[0.08 - 0.11] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
MC	Austénite	Joints de grains	$[0.011 - 0.013] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	

Tableau III.3 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

L'ajustement de la densité de dislocations dans la ferrite et des énergies d'interface carbures/matrice est réalisé en comparant les rayons issus de la simulation aux rayons mesurés par DNPA, car ce paramètre est une donnée brute de cette expérience. La figure III.17 montre

que cette méthode permet d'ajuster les rayons simulés aux rayons déterminés expérimentalement.

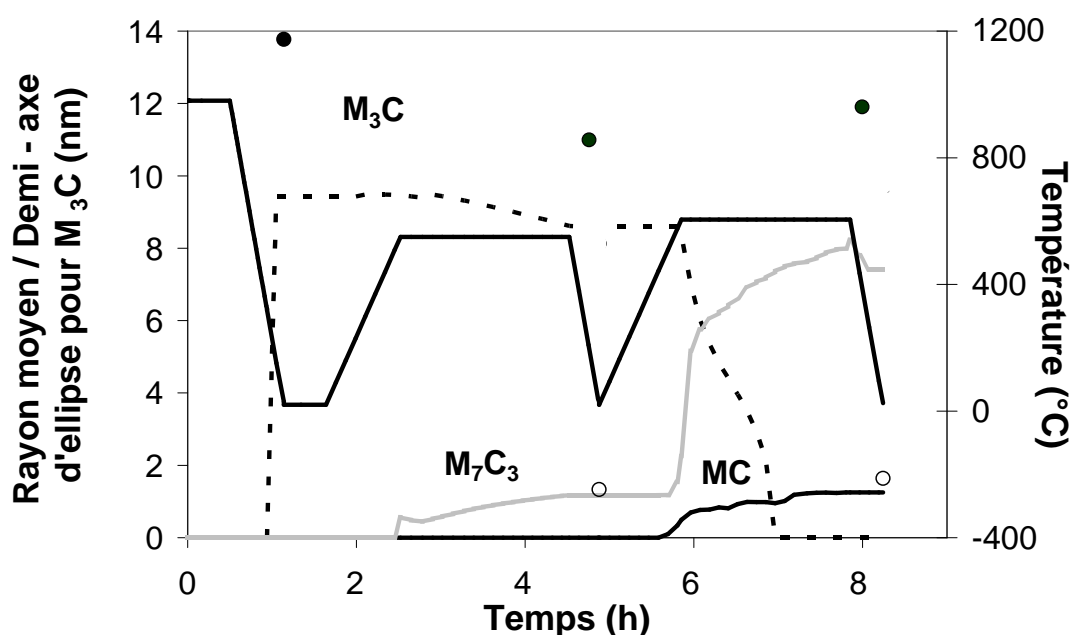


Figure III.17 : Evolution des tailles des précipités au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Résultat de la méthode d'ajustement. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

La densité de dislocations de la ferrite a été ajustée dans un domaine de valeurs comprises entre 10^{14} m^{-2} et 10^{16} m^{-2} . La valeur ajustée reste dans l'ordre de grandeur de celle déterminée par Mébarki [2] pour la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé ($2.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$).

Les énergies d'interface carbure/matrice sont des paramètres qui varient suivant la température à laquelle le traitement thermique est effectué ainsi que suivant la composition chimique des carbures et de la matrice. Le tableau III.3 donne les valeurs extrêmes des énergies d'interface calculées par MatCalc au cours du traitement thermique. Ces valeurs restent dans la gamme de valeurs généralement trouvées dans la littérature [99, 100].

III – 1 – 2 Résultats

Résultats de la simulation

Les figures III.18 et III.19 présentent respectivement les évolutions des fractions volumiques et du nombre de précipités en fonction du cycle thermique réalisé sur la nuance de référence X38CrMoV5. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA.

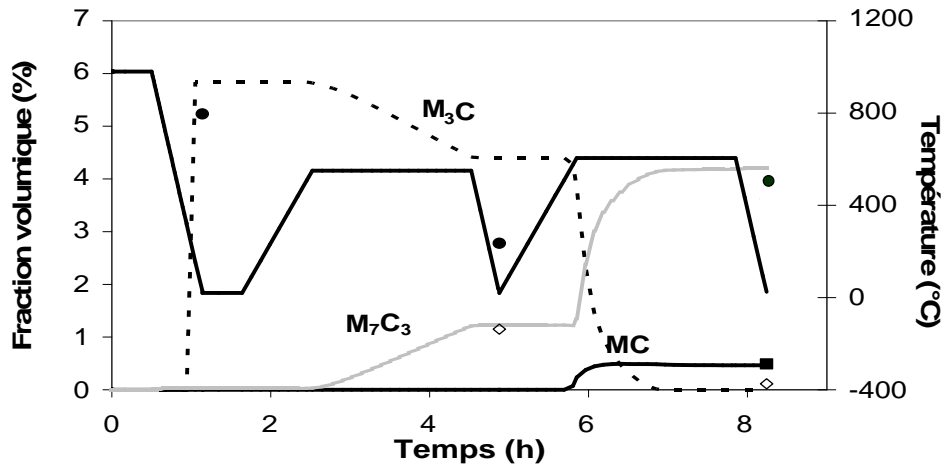


Figure III.18 : Evolution de la fraction volumique des carbures au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Valeurs expérimentales issues de la DNPA de la population 2 (•), des carbures Cr_7C_3 (◊) et VC (◻).

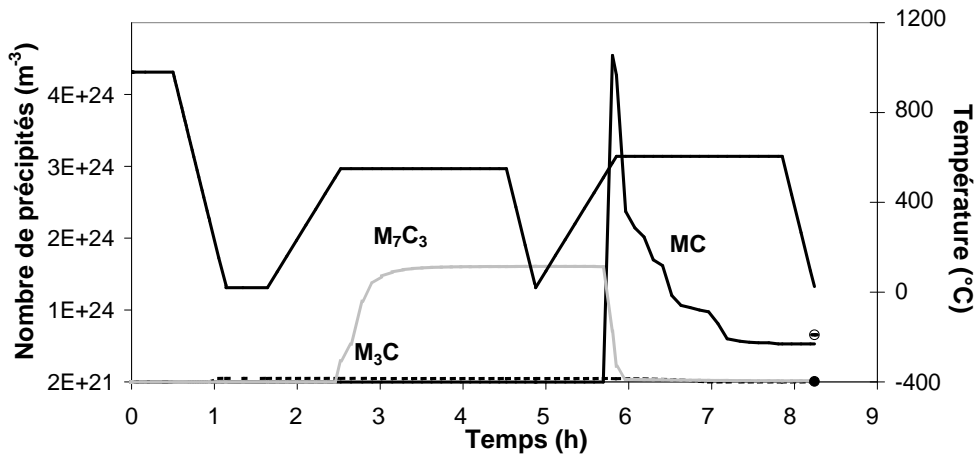


Figure III.19 : Evolution du nombre de carbures au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (◉) et 2 (•).

Au cours de la trempe, les carbures M_3C précipitent à la température M_s . La précipitation des carbures M_3C appauvrit la solution solide en carbone (figure III.20). Les carbures M_3C ont une croissance paraéquilibre, ce qui explique les évolutions très rapides de leur taille et de leur fraction volumique. A l'état trempé, les carbures M_3C ont une fraction volumique de 5.8% pour un demi-axe d'ellipse a de 9.4 nm.

Ensuite, au cours du premier revenu à 550°C, la dissolution des carbures M_3C débute aux alentours de 550°C. Un enrichissement en chrome, molybdène, vanadium et manganèse de ces

carbures est alors constaté (figures III.21 et III.22). Le silicium diffuse hors des carbures M_3C . Le carbone est libéré par les carbures M_3C et permet la précipitation des carbures M_7C_3 (figure III.18). La figure III.20 met en évidence que la précipitation des carbures M_7C_3 provoque un appauvrissement en chrome de la solution solide.

Enfin, au cours du revenu à 605°C, la dissolution des carbures M_3C est accélérée. Ce phénomène correspond à un fort enrichissement en chrome, en manganèse et en vanadium de ces carbures (figures III.21 et III.22). De plus, le nombre de carbures M_7C_3 chute, mettant ainsi en évidence leur coalescence. Les carbures MC précipitent aux alentours de 580°C lors de la montée en température à 605°C. Ce phénomène provoque une diminution de la concentration en vanadium de la solution solide (figure III.20). Par ailleurs, le molybdène, dont la majeure partie se trouve en solution solide, vient se substituer au vanadium au cours du deuxième revenu (figure III.24). Enfin, le nombre de précipités MC diminue fortement dès le début du palier à 605°C mettant ainsi en évidence leur coalescence.

Le tableau III.4 compare les concentrations atomiques en éléments d'alliages des carbures M_3C à l'état paraéquilibre, après deux revenus de 2h à 550°C et à 605°C et à l'équilibre simulées à l'aide de MatCalc. Il apparaît que les carbures M_3C s'enrichissent en chrome, en vanadium et en manganèse au cours du double revenu 550°C-605°C. Le silicium qui a une solubilité quasi nulle à l'équilibre dans ces carbures [96], est rejeté de ces carbures au cours du revenu. De plus, l'élévation de la température favorise la redistribution des éléments d'alliages entre la matrice et les carbures M_3C .

	%at Fe	%at C	%at Cr	%at Mo	%at V	%at Mn	%at Si
Paraéquilibre	69.37	25.00	4.11	0.53	0.26	0.27	0.42
Revenu à 550°C/2h et 605°C/2h	12.53	25.00	60.95	0.45	0.31	0.64	0.08
Equilibre	10.60	25.00	57.65	0.27	1.71	1.20	-

Tableau III.4 : Composition chimique des carbures M_3C calculée par MatCalc à l'état paraéquilibre, après le double revenu à 550°C et 605°C et à l'équilibre.

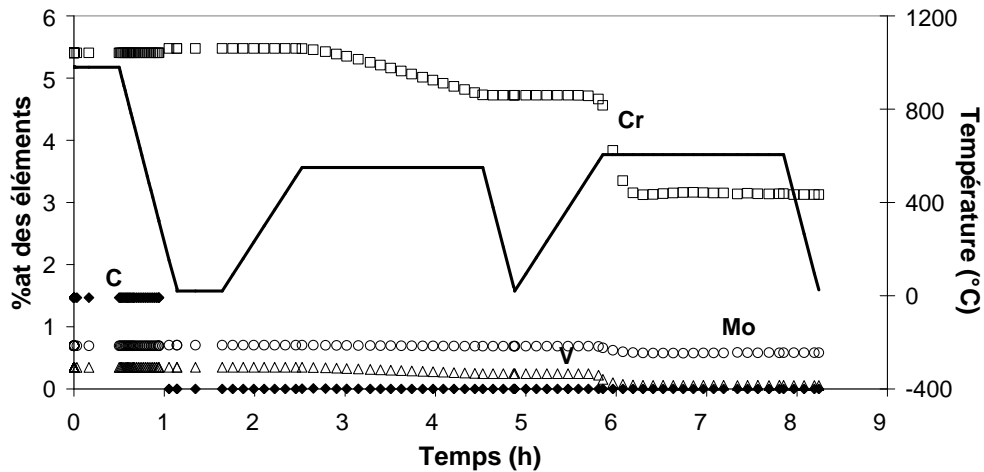


Figure III.20: Evolutions de la composition chimique de la ferrite en carbone, chrome, molybdène et vanadium au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5.

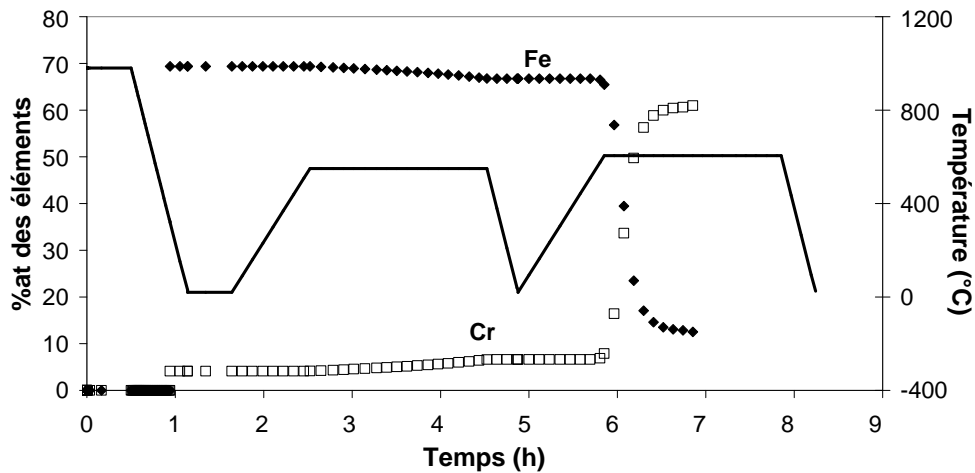


Figure III.21 : Evolutions de la composition chimique des carbures M_3C en fer et en chrome au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5.

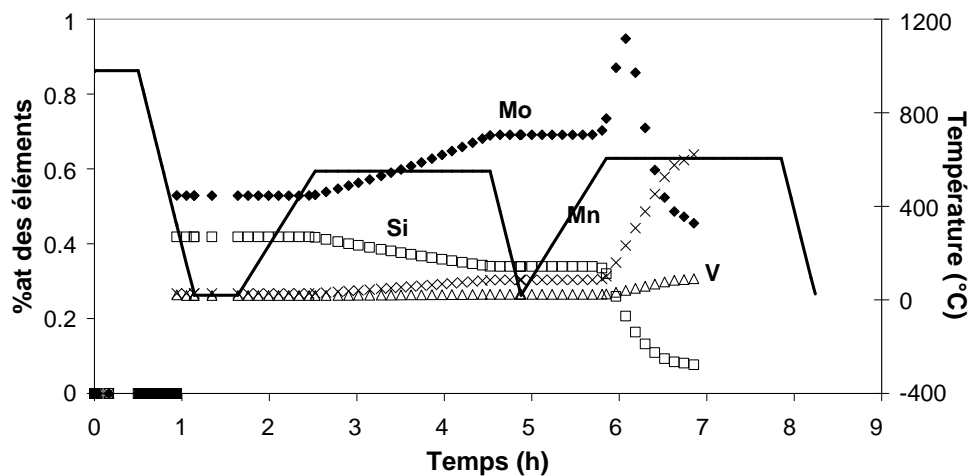


Figure III.22 : Evolutions de la composition chimique des carbures M_3C en molybdène, vanadium, silicium et manganèse au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5.

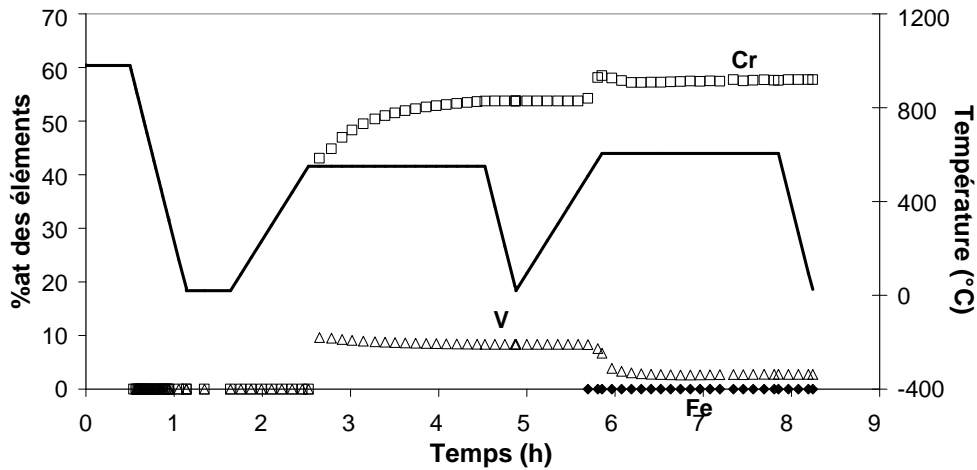


Figure III.23: Evolutions de la composition chimique des carbures M_7C_3 en fer, chrome et vanadium au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5.

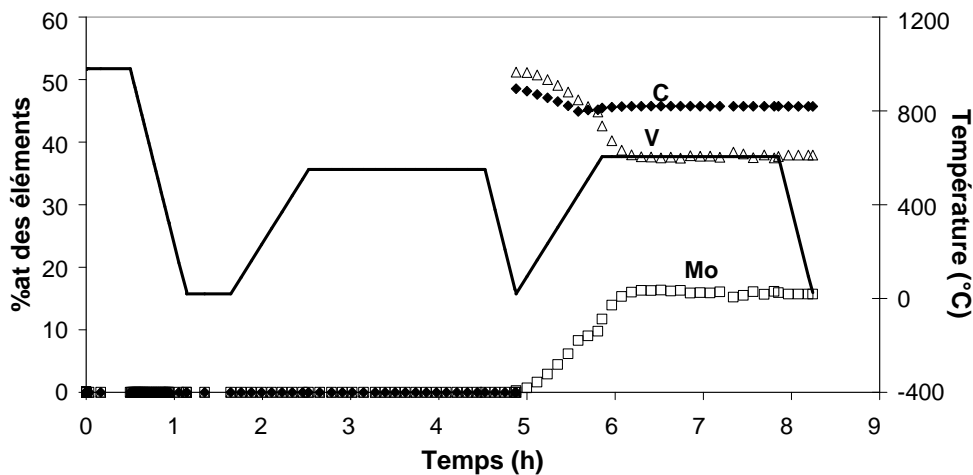


Figure III.24 : Evolutions de la composition chimique des carbures MC en carbone, molybdène et vanadium au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5.

Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement

Tout d'abord de manière quantitative, la fraction volumique simulée de la population 1 ainsi que celle de la population 2 à 605°C restent dans l'incertitude des mesures expérimentales. Cependant la fraction volumique de la population 2 à 550°C est surestimée d'un facteur 1.6. Cette différence reste correcte par rapport aux incertitudes des paramètres d'entrée tels que la densité de dislocations et les énergies d'interface carbure/matrice. Enfin, la température de début de dissolution des carbures M_3C simulée est d'environ 550°C alors que celle obtenue expérimentalement est d'environ 500°C. Le choix a été fait lors de cette étude de réaliser des traitements thermiques industriels, c'est-à-dire de fixer le temps de traitement tout en faisant

varier la température. Cette méthode permet de bien mettre en évidence les mécanismes de précipitation mais ne rend pas forcément compte des aspects purement cinétiques. Cette différence peut donc s'expliquer par ce choix.

De manière qualitative, il existe un très bon accord entre les phénomènes observés expérimentalement et les résultats issus de la simulation sur les points suivants :

- La précipitation des carbures M_3C à l'état paraéquilibre a lieu à la température M_s au cours de la trempe à l'air.
- La dissolution des carbures M_3C au cours du revenu à 550°C libère du carbone afin de favoriser la précipitation des carbures de chrome de type M_7C_3 .
- Les carbures présents à la température du pic de durcissement secondaire de la nuance X38CrMoV5 sont les carbures M_3C et M_7C_3 .
- La précipitation des carbures MC ne débute qu'au cours du second revenu à 605°C.
- La coalescence des carbures M_7C_3 et MC a lieu au cours du second revenu à 605°C.

L'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C tout au long des deux revenus n'a pas été clairement mis en évidence expérimentalement. En effet, seul l'enrichissement des carbures M_3C a été montré expérimentalement avant leur dissolution. Cependant, Caballero et al.[24] ont mis en évidence par SAT sur un acier 0.98%C-1.46%Si-1.89%Mn-0.26%Mo-1.26%Cr-0.09%V les points suivants :

- Le silicium présent dans les carbures M_3C diffuse au bout de 30min à 450°C vers la solution solide, sans que soit observée la redistribution des autres éléments d'alliages entre la matrice et les carbures M_3C .
- L'enrichissement en chrome et manganèse des carbures M_3C est mis en évidence dès 500°C.

De plus Miyamoto et al. [94] ont montré que la croissance des carbures M_3C se déroule avec une évolution croissante des concentrations en éléments d'alliages.

Tous ces éléments montrent que la simulation tient compte de manière correcte, au moins d'un point de vue qualitatif, des enrichissements des différents carbures pris en compte au cours de la simulation.

La simulation du traitement thermique de la nuance de référence X38CrMoV5 a été réalisée de manière correcte tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Il reste à étudier la prise en

compte par le modèle des effets des éléments d'alliages tels que le nickel, le molybdène, le vanadium et le cobalt sur la précipitation.

III – 2 Influence des éléments d'alliages sur la précipitation secondaire

III – 2 – 1 Influence du nickel

Paramètres d'entrée

L'influence du nickel sur la précipitation secondaire est étudiée à l'aide de la nuance NiNi (2.93%Ni). Le traitement thermique de cette nuance comprend une austénitisation à 1000°C pendant 30min, suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à 550°C et 587°C pendant 2h. Le tableau III.5 présente les paramètres d'entrée pris en compte pour les carbures considérés pour la simulation de la précipitation au cours du traitement thermique de la nuance NiNi. Les paramètres d'entrée qui concernent les domaines de précipitation sont similaires à ceux utilisées pour la nuance X38CrMoV5 (tableau III.2). Les valeurs de la densité de dislocations dans la ferrite ainsi que les énergies d'interface ont été ajustées suivant la méthode décrite au paragraphe III-1-1.

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de germination	Energies d'interface
M ₃ C	Austénite	Joints de grains	[0.21 - 0.47] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
M ₇ C ₃	Austénite	Joints de grains	[0.08 - 0.11] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
MC	Austénite	Joints de grains	[0.011 – 0.013] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	

Tableau III.5 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

La figure III.25 montre la bonne concordance des tailles des précipités entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation après ajustement de ces paramètres. Les valeurs des énergies d'interface carbure/matrice calculées par MatCalc restent dans la gamme de valeurs généralement trouvées dans la littérature [99, 100].

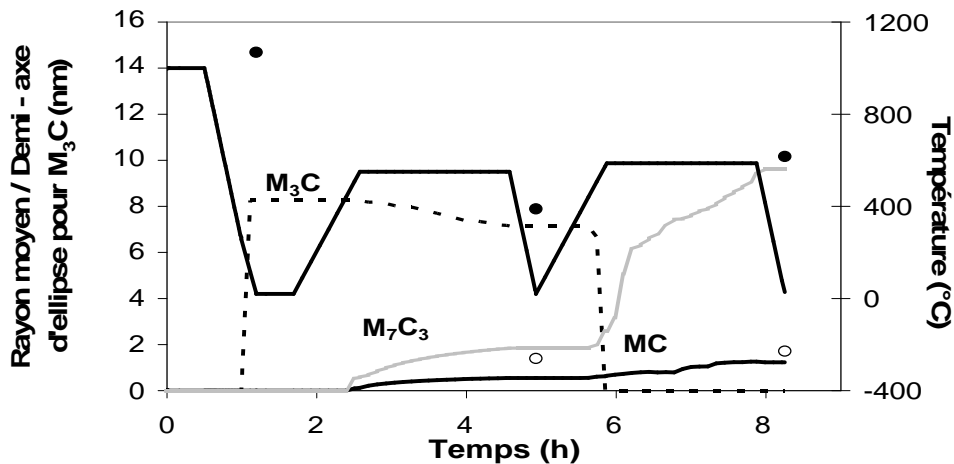


Figure III.25 : Evolution des tailles des précipités au cours du traitement thermique de la nuance NiNi. Résultat de la méthode d'ajustement. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (\circ) et 2 (\bullet).

Résultats issus de la simulation

Les figures III.26 et III.27 présentent respectivement les évolutions des fractions volumiques et du nombre de précipités en fonction du cycle thermique réalisé sur la nuance NiNi. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA.

La précipitation des carbures M_3C a lieu à partir de la température M_s lors de la trempe, comme dans la nuance X38CrMoV5. A la fin de la précipitation des carbures M_3C , la solution solide ne contient quasiment plus de carbone (figure III.28). A l'état trempé, la fraction volumique de carbures M_3C est de 5.85% pour un demi-axe d'ellipse a de 8.3nm.

La dissolution des carbures M_3C débute aux alentours de 510°C, lors de la montée en température à 550°C. De la même manière que pour la nuance X38CrMoV5, un enrichissement des carbures M_3C en chrome, molybdène, vanadium et manganèse est observé. La libération du carbone pendant la dissolution des carbures M_3C va favoriser la précipitation simultanée des carbures M_7C_3 et MC . La solution solide s'appauvrit alors en chrome et vanadium du fait de la précipitation de ces deux carbures (figure III.28).

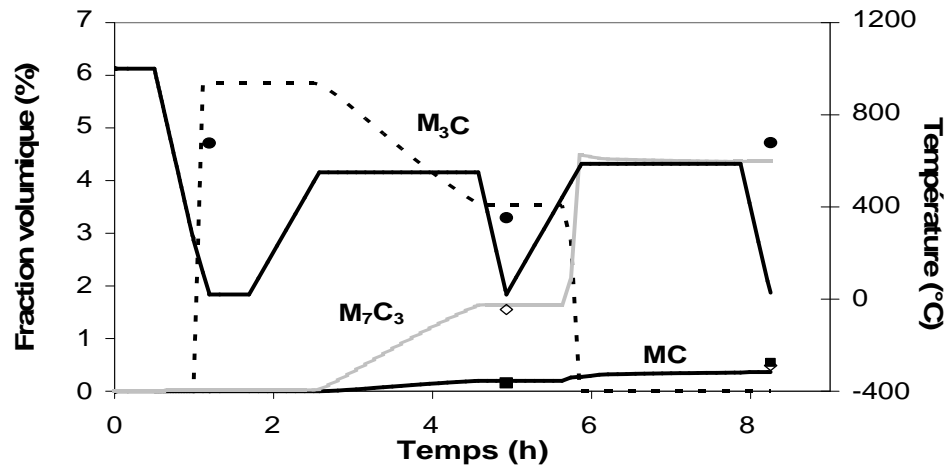


Figure III.26 : Evolution de la fraction volumique des précipités au cours du traitement thermique de la nuance NiNi. Valeurs expérimentales issues de la DNPA de la population 2 (●), des carbures Cr_7C_3 (◇) et VC (|).

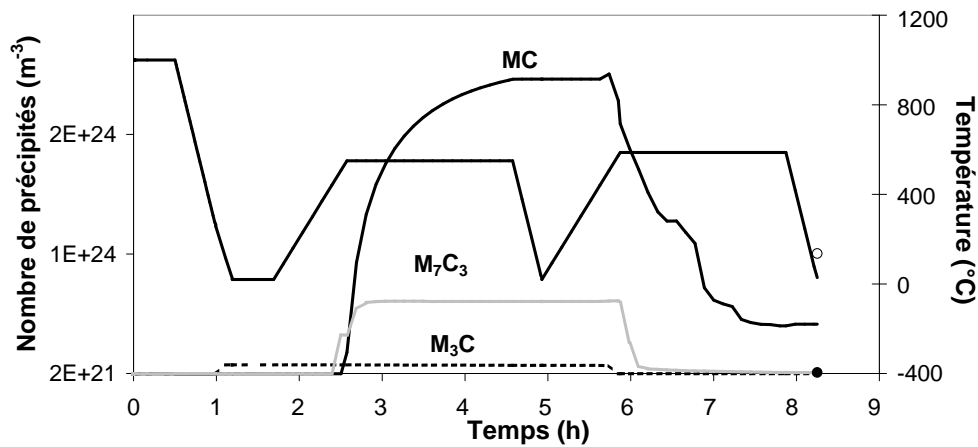


Figure III.27 : Evolution du nombre de précipités au cours du traitement thermique de la nuance NiNi. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

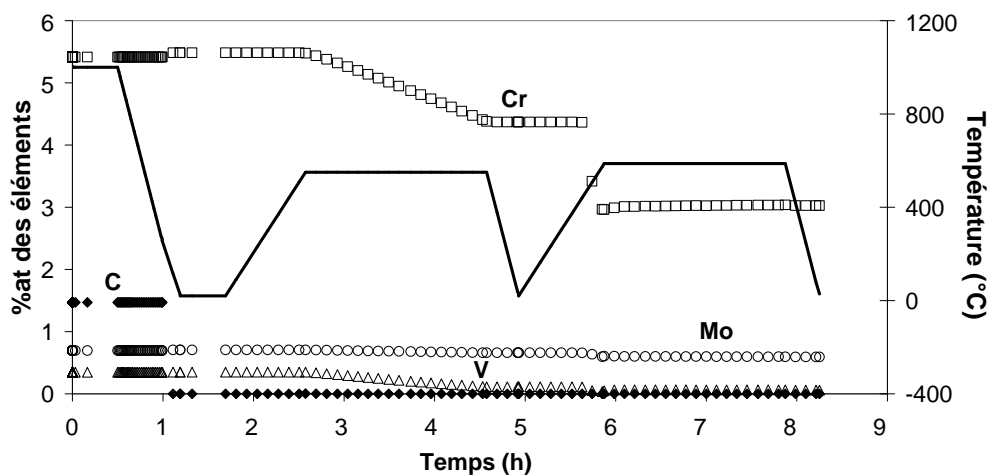


Figure III.28 : Evolutions de la composition chimique de la ferrite en carbone, chrome, molybdène et vanadium au cours du traitement thermique de la nuance NiNi.

Enfin, au cours du revenu à 587°C, la dissolution des carbures M_3C est accélérée alors que la coalescence des carbures MC et M_7C_3 est observée. En effet, les nombres de précipités MC et M_7C_3 diminuent au début du second palier du revenu à 587°C (figure III.27). La coalescence de ces carbures a été observée lors de la simulation du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5 à 605°C. Le nickel semble alors accélérer la vitesse de coalescence des carbures secondaires. Comme cela a été observé lors de la simulation réalisée sur la nuance X38CrMoV5, la coalescence des carbures MC et M_7C_3 est accompagnée respectivement d'une substitution du vanadium par le molybdène et du chrome par le fer.

Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement

Globalement, les phénomènes mis en évidence sur la nuance X38CrMoV5 sont identiques à ceux observés lors de la simulation de la nuance NiNi. Cependant, il est important de noter :

- La dissolution des carbures M_3C va libérer du carbone afin de favoriser la précipitation simultanée des carbures M_7C_3 et MC. La précipitation des carbures MC a également été observée expérimentalement lors du premier revenu à 550°C, contrairement à la nuance X38CrMoV5 où le début de précipitation de ces carbures a lieu au début du second revenu. Cependant, les analyses expérimentales n'ont pas montré une précipitation simultanée de ces deux carbures, comme cela a été mis en évidence par MatCalc. En effet, la précipitation des carbures MC et M_7C_3 débute vers 510°C lors de la simulation, alors qu'expérimentalement, les carbures M_7C_3 et MC précipitent respectivement à 500°C et 550°C. Il semble cependant difficile de comparer avec précision les températures de début de précipitation des carbures issues de la simulation et mesurées, sachant que les cinétiques de précipitation n'ont pas été déterminées expérimentalement.
- Les carbures présents à 550°C sont les carbures M_3C , M_7C_3 et MC. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, l'expérience montre que la fraction volumique de la population 1 est supérieure d'un facteur 1.3 à 550°C dans la nuance NiNi par rapport à la nuance X38CrMoV5. En effet, le nickel diminue la solubilité du carbone dans la solution solide et favorise ainsi la précipitation secondaire [53]. Lors de la simulation du revenu à 550°C, la fraction volumique des carbures M_7C_3 et MC (population 1) dans la nuance NiNi est supérieure d'un facteur 1.5 à la fraction volumique des carbures M_7C_3 de la nuance X38CrMoV5. Cette différence observée après simulation s'explique par l'augmentation de la fraction volumique des carbures M_7C_3 et par la précipitation des carbures MC. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales.

- La coalescence des carbures secondaires est observée lors de la simulation à partir de 587°C, température du second revenu. La coalescence de ces carbures n'est observée qu'à 605°C lors de la simulation sur la nuance X38CrMoV5. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ceci semble indiquer que l'effet du nickel sur la vitesse de coalescence des carbures secondaires mis en évidence expérimentalement [30, 31] est pris en compte lors de la simulation.

D'un point de vue quantitatif, la comparaison des résultats obtenus par simulation à ceux obtenus expérimentalement met en évidence les deux points suivants:

- La fraction volumique des carbures M_3C à l'état trempé est surestimée d'un facteur 1.2 par la modélisation, alors que celle à l'état revenu 550°C reste dans l'incertitude des mesures expérimentales.
- Les fractions volumiques des carbures MC et M_7C_3 simulées sont en accord avec les résultats expérimentaux après le premier revenu et le deuxième revenu.

III – 2 – 2 Influence du molybdène

Paramètres d'entrée

L'influence du molybdène sur la précipitation secondaire est étudiée à l'aide de la nuance Mo (1.83%Mo). Le traitement thermique de cette nuance comprend une austénitisation à 1005°C pendant 30min, suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à 550°C et 610°C pendant 2h. Le tableau III.6 présente les paramètres d'entrée pris en compte pour les carbures considérés, lors de la simulation de la précipitation au cours du traitement thermique de la nuance Mo. Les paramètres d'entrées qui concernent les domaines de précipitation sont similaires à ceux utilisés pour la nuance X38CrMoV5 (tableau III.2). Les valeurs de la densité de dislocations et des énergies d'interface ont été ajustées à l'aide de la méthode présentée au paragraphe III-1. Les valeurs des énergies d'interface carbure/matrice calculées par MatCalc après ajustement restent dans la gamme de valeurs généralement trouvées dans la littérature [99, 100]. La figure III.29 illustre la bonne concordance entre les tailles simulées et déterminées expérimentalement.

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de germination	Energies d'interface
M_3C	Austénite	Joints de grains	$[0.20 - 0.46] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
M_7C_3	Austénite	Joints de grains	$[0.43 - 0.59] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
MC	Austénite	Joints de grains	$[0.34 - 0.40] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	

Tableau III.6 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

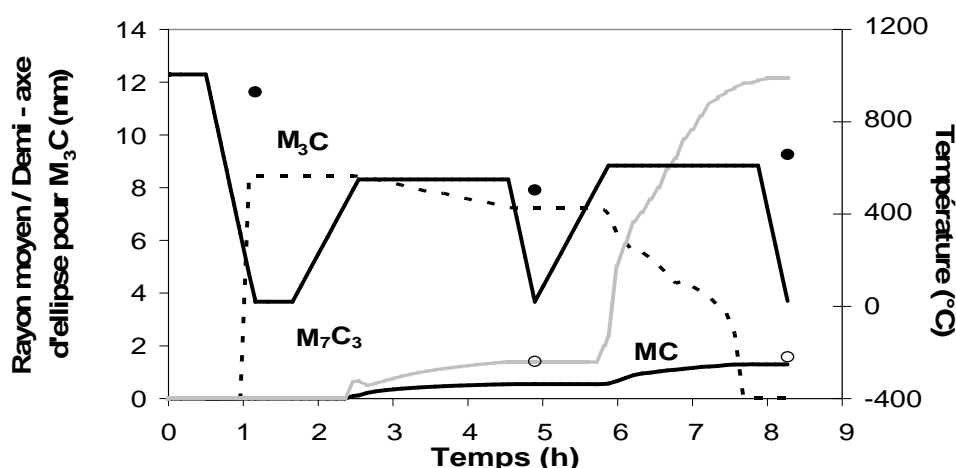


Figure III.29 : Evolution des tailles des précipités au cours du traitement thermique de la nuance Mo. Résultat de la méthode d'ajustement. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

Résultats issus de la simulation

Les figures III.30 et III.31 présentent respectivement les évolutions des fractions volumiques et du nombre de précipités en fonction du cycle thermique réalisé sur la nuance Mo. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA.

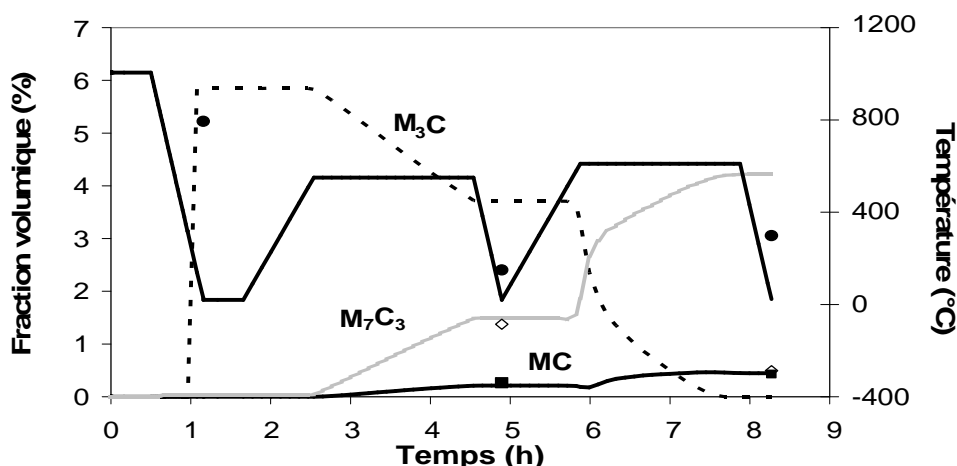


Figure III.30 : Evolution des fractions volumiques des précipités au cours du traitement thermique de la nuance Mo. Valeurs expérimentales issues de la DNPA de la population 2 (●), des carbures Cr_7C_3 (◇) et VC (○).

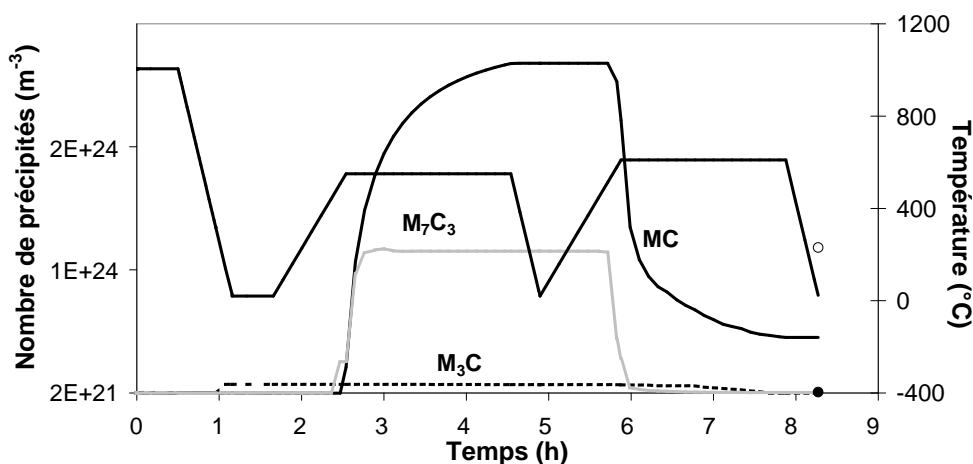


Figure III.31 : Evolution du nombre de précipités au cours du traitement thermique de la nuance Mo. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

La précipitation des carbures M_3C se déroule à la température M_S , au cours de la trempe, comme dans la nuance X38CrMoV5. A la fin de la précipitation des carbures M_3C , la solution solide ne contient quasiment plus de carbone, comme cela a été montré dans la nuance X38CrMoV5. A l'état trempé, la fraction volumique de carbures M_3C est de 5.85% et pour un demi-axe d'ellipse a de 8.5nm.

Au cours du premier revenu à 550°C, la dissolution des carbures M_3C permet la précipitation simultanée des carbures M_7C_3 et MC. La dissolution des carbures M_3C s'accompagne d'un enrichissement de ces carbures en chrome, molybdène, vanadium et manganèse, comme pour la nuance X38CrMoV5. Les carbures M_3C libèrent du carbone lors de

leur dissolution et ainsi favorise la précipitation secondaire des carbures MC et M_7C_3 . Cette précipitation secondaire s'accompagne d'un appauvrissement de la solution solide en chrome et du vanadium, comme cela a été montré précédemment dans la nuance NiNi.

Enfin, au cours du second revenu à 610°C, la dissolution des carbures M_3C est accélérée et la coalescence des carbures M_7C_3 et MC est constatée. En effet, le nombre de précipités M_7C_3 et MC commencent à diminuer aux alentours de 580°C, lors de la montée en température au second revenu (figure III.31). Ce phénomène s'accompagne d'un enrichissement en fer pour les carbures M_7C_3 et en molybdène pour les carbures MC, à l'image de la nuance X38CrMoV5.

Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement

Lors de la simulation réalisée sur la nuance Mo, les phénomènes mis en évidence pour la nuance X38CrMoV5 ont également été observés. Les conclusions majeures sont les suivantes :

- La dissolution des carbures M_3C va libérer du carbone afin de favoriser la précipitation simultanée des carbures M_7C_3 et MC. La dissolution des carbures M_3C débute lors de la simulation aux alentours de 510°C, au cours de la montée en température à 550°C. Cette température est identique à celle évaluée lors de la simulation réalisée sur la nuance X38CrMoV5. Cependant, expérimentalement, la température de début de dissolution des carbures M_3C est abaissée de 50°C (450°C) par rapport à celle de la nuance X38CrMoV5 (500°C). En effet, il a été établi que le molybdène favorise l'enrichissement des carbures M_3C , ce qui va provoquer une déstabilisation à plus basse température de ces carbures [34]. De plus, le molybdène diminue la solubilité du chrome dans la solution solide, favorisant ainsi la précipitation des carbures de chrome [31]. L'effet du molybdène sur la déstabilisation des carbures M_3C à plus basse température ne semble pas être correctement pris en compte lors de la simulation. Il serait nécessaire d'étudier si les écarts proviennent du modèle ou d'un manque de données dans les bases thermodynamiques utilisées.
- La précipitation des carbures M_7C_3 et MC au cours du premier revenu se déroule à la même température lors de la simulation. Cependant, les analyses expérimentales n'ont pas montré une précipitation simultanée de ces deux carbures. En effet, la précipitation des carbures MC et M_7C_3 débute vers 510°C lors de la simulation, alors qu'expérimentalement, les carbures M_7C_3 et MC précipitent respectivement à 450°C et 550°C. Cet écart de 100°C reste un ordre de grandeur et ne présage pas de l'écart des températures de germination de chaque carbure qui n'ont pas été étudiées.

- D'après la modélisation, les carbures présents à 550°C sont les carbures M_5C , M_7C_3 et MC. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. La fraction volumique de la population 1 est supérieure d'un facteur 1.4 à 550°C dans la nuance Mo par rapport à la nuance X38CrMoV5 (chapitre II). Lors de la simulation du revenu à 550°C, ce même facteur 1.4 est trouvé entre les deux fractions volumiques. Cette différence observée après simulation s'explique par l'augmentation de la fraction volumique des carbures M_7C_3 et par la précipitation des carbures MC. Ce résultat est également en accord avec les observations expérimentales.
- La coalescence des carbures secondaires est observée lors de la simulation à partir de 580°C, lors de la montée en température à 610°C. Les nuances X38CrMoV5 et Mo présentent le même nombre de précipités lors de la simulation du double revenu. En revanche, le nombre de précipités estimé expérimentalement dans la nuance Mo est supérieur d'un facteur 1.7 par rapport à la nuance X38CrMoV5. L'effet du molybdène sur la coalescence des carbures ne semble pas être correctement pris en compte lors de la simulation. Il serait nécessaire d'étudier si ce phénomène provient une nouvelle fois d'un manque du modèle ou de données erronées concernant le molybdène dans la base cinétique.

La comparaison des fractions volumiques expérimentales et simulées montre que :

- Les fractions volumiques simulées de la population 1 restent dans l'incertitude des mesures expérimentales.
- La fraction volumique simulée de la population 2 à 550°C est surestimée d'un facteur 1.5 comme cela était le cas dans la nuance X38CrMoV5.
- La fraction volumique simulée de la population 2 à 610°C est également surestimée d'un facteur 1.4. Cependant, il est difficile de séparer la contribution des carbures M_7C_3 dans la population 1 et la population 2 par simulation.

III – 2 – 3 Influence du couplage nickel – molybdène – vanadium

Paramètres d'entrée

L'influence du couplage du nickel, molybdène et vanadium sur la précipitation secondaire est étudiée à l'aide de la nuance NiMoV (1.67%Ni, 1.83%Mo, 0.72%V). Le traitement thermique de cette nuance comprend une austénitisation à 1030°C pendant 30min, suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à 550°C et 610°C pendant 2h. Le tableau III.7 présente les paramètres d'entrée pris en compte pour les carbures considérés, pour la simulation de la

précipitation au cours du traitement thermique de la nuance NiMoV. Ces paramètres qui concernent les domaines de précipitation sont similaires à ceux utilisés pour la nuance X38CrMoV5 (tableau III.2). Les valeurs des énergies d'interface carbure/matrice calculées par MatCalc après ajustement restent dans la gamme de valeurs généralement trouvées dans la littérature [99, 100].

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de germination	Energies d'interface
M_3C	Austénite	Joints de grains	$[0.23 - 0.52] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
M_7C_3	Austénite	Joints de grains	$[0.26 - 0.36] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	
MC	Austénite	Joints de grains	$[0.045 - 0.048] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joints de lattes	

Tableau III.7 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

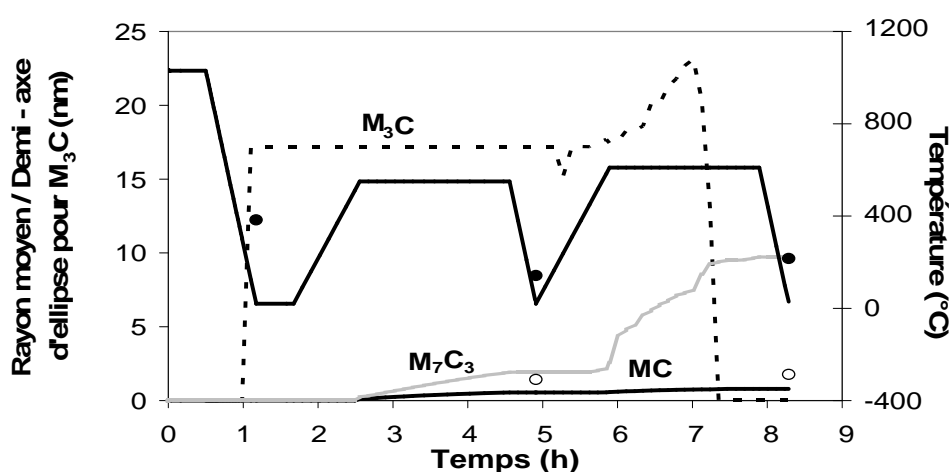


Figure III.32 : Evolution des tailles des précipités au cours du traitement thermique de la nuance NiMoV. Résultat de la méthode d'ajustement. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

Les valeurs de la densité de dislocations dans la ferrite et des énergies d'interface ont été ajustées à l'aide de la méthode d'ajustement présentée paragraphe III-1-1. La figure III.32 montre la bonne concordance des tailles des précipités entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation après ajustement de ces paramètres.

Résultats issus de la simulation

Les figures III.33 et III.34 présentent respectivement les évolutions des fractions volumiques et du nombre de précipités en fonction du cycle thermique réalisé sur la nuance NiMoV. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA.

La précipitation des carbures M_3C a lieu à la température M_s , lors de la trempe comme dans la nuance X38CrMoV5. A la fin de la précipitation des carbures M_3C , la solution solide s'appauvrit moins en carbone que dans la nuance X38CrMoV5 car la précipitation de ces carbures est moins importante. A l'état trempé, la fraction volumique de carbures M_3C est de 3.22% et le demi-axe d'ellipse a est de 17.2nm.

Au cours du revenu à 550°C, la stabilisation des carbures M_3C est mise en évidence, alors que dans la nuance X38CrMoV5, la dissolution de ces carbures est observée (figure III.33). De plus, la précipitation des carbures MC et M_7C_3 a lieu dès le début du palier à 550°C (figure III.33). Cette précipitation ne nécessite pas la dissolution des carbures M_3C , car il reste suffisamment de carbone en solution solide pour permettre la précipitation de carbures secondaires. Enfin, la précipitation des carbures MC et M_7C_3 s'accompagne d'un appauvrissement en chrome et en vanadium de la solution solide, à l'image de la nuance NiNi.

Au cours du deuxième revenu à 610°C, la dissolution des carbures M_3C est mise en évidence au début du palier à 610°C. Ce phénomène est accompagné d'un enrichissement en chrome, en manganèse et en vanadium des carbures M_3C , comme cela a été observé dans la nuance X38CrMoV5. De plus, la coalescence des carbures M_7C_3 débute au début du palier à 610°C tandis que la coalescence des carbures MC débute à la fin de ce même palier (figure III.33). Ce phénomène s'accompagne d'un enrichissement en fer pour les carbures M_7C_3 et en molybdène pour les carbures MC, comme pour la simulation réalisée sur la nuance X38CrMoV5.

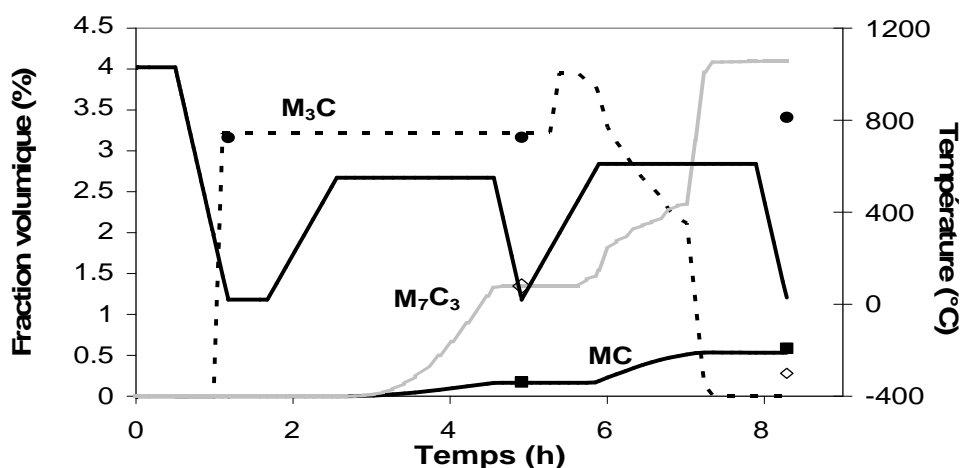


Figure III.33: Evolution des fractions volumiques des carbures au cours du traitement thermique de la nuance NiMoV. Valeurs expérimentales issues de la DNPA de la population 2 (●), des carbures Cr_7C_3 (◇) et VC (○).

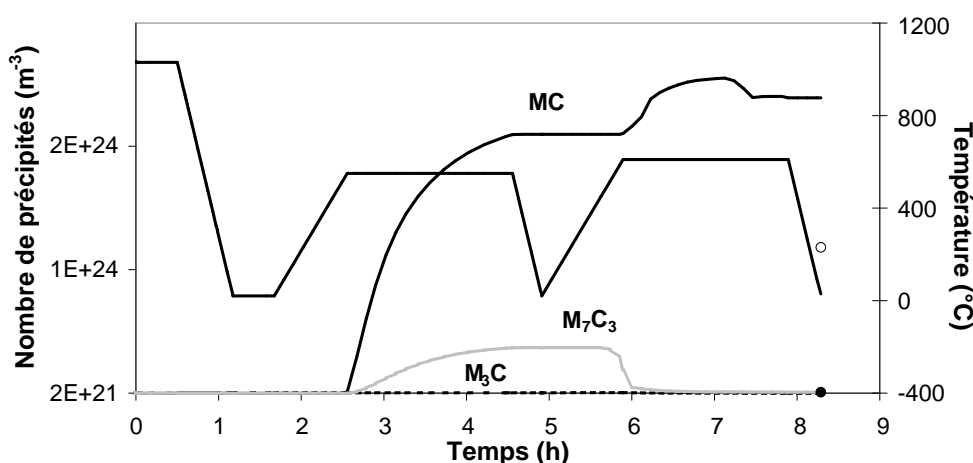


Figure III.34: Evolution du nombre de précipités au cours du traitement thermique de la nuance NiMoV. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement

Par rapport aux observations expérimentales réalisées sur la nuance NiMoV, il est important de noter que :

- La précipitation des carbures M_3C est moins importante au cours de la trempe de la nuance NiMoV que dans la nuance X38CrMoV5. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, le nickel diminue fortement la température M_s , et le vanadium limite la précipitation et la croissance des carbures M_3C .
- Aucune dissolution des carbures M_3C n'a été observée pendant le premier revenu à 550°C lors de la simulation. Cependant, il a été montré expérimentalement que les carbures M_3C se dissolvent à 450°C, lors du premier revenu. En effet, le molybdène et le vanadium ont

tendance à favoriser la dissolution de ces carbures [31, 57]. Il est montré ici que ni l'influence du molybdène (déjà établie sur la nuance Mo) ni l'influence du vanadium sur la dissolution des carbures M_3C n'est correctement prise en compte. Il serait nécessaire d'étudier si cette observation provient du modèle ou d'un manque de données dans les bases thermodynamiques.

- La précipitation des carbures M_7C_3 et MC au cours du premier revenu se déroule à la même température lors de la simulation. Cependant, les analyses expérimentales n'ont pas montré une précipitation simultanée de ces deux carbures. En effet, la précipitation des carbures MC et M_7C_3 débute au début du palier à 550°C lors de la simulation, alors qu'expérimentalement, les carbures M_7C_3 et MC débutent leur précipitation respectivement à 450°C et 550°C. Enfin, la précipitation des carbures secondaires n'est pas la conséquence de la dissolution des carbures M_3C lors de la simulation, contrairement à ce qui a été montré expérimentalement.

- D'après la modélisation, les carbures présents à 550°C sont les carbures M_3C , M_7C_3 et MC. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, la fraction volumique expérimentale de la population 1 est supérieure d'un facteur 1.3 à 550°C dans la nuance NiMoV par rapport à la nuance X38CrMoV5 (chapitre II). Lors de la simulation du revenu à 550°C, la fraction volumique des carbures MC et M_7C_3 est supérieure d'un facteur 1.2 par rapport à celle de la nuance X38CrMoV5. Cette différence observée après simulation s'explique par l'augmentation de la fraction volumique des carbures M_7C_3 et par la précipitation des carbures MC. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales.

- La coalescence des carbures secondaires est observée lors de la simulation au début du palier à 610°C pour les carbures M_7C_3 et à la fin du palier à 610°C pour les carbures MC. Le nombre de précipités dans la nuance NiMoV après un revenu à 610°C est supérieur d'un facteur 4 par rapport à celui dans la nuance X38CrMoV5 après un revenu à 605°C. En revanche, ce rapport n'est que de 1.6 d'un point de vue expérimental. Cet écart important entre l'expérience et la simulation peut s'expliquer par la trop faible coalescence des carbures MC à 610°C lors de la simulation.

La comparaison des résultats simulés aux résultats expérimentaux met en évidence que les fractions volumiques des populations 1 et 2 sont en accord avec les résultats expérimentaux quelle que soit la température de revenu, hormis celle de la population 2 après le second revenu. En effet, MatCalc surestime cette fraction volumique d'un facteur 1.2. En revanche, si les

fractions volumiques calculées sont en bon accord avec l'expérimental, ce n'est pas le cas pour le nombre de particules.

III – 2 – 4 Influence du cobalt

Paramètres d'entrée

L'influence du cobalt sur la précipitation secondaire est étudiée à l'aide de la nuance Co (2.72%Co). Le traitement thermique de cette nuance comprend une austénitisation à 980°C pendant 30min, suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à 550°C et 605°C pendant 2h. Le tableau III.8 présente les paramètres d'entrée pris en compte pour les carbures considérés, pour la simulation de la précipitation au cours du traitement thermique de la nuance Co.

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de germination	Energies d'interface
M ₃ C	Austénite	Joint de grains	[0.18 - 0.40] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joint de lattes	
M ₇ C ₃	Austénite	Joint de grains	[0.07 - 0.09] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joint de lattes	
MC	Austénite	Joint de grains	[0.011 – 0.013] J.m ⁻²
	Ferrite	Dislocations	
		Joint de lattes	

Tableau III.8 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

Les paramètres d'entrée qui concernent les domaines de précipitation sont similaires à ceux utilisées pour la nuance X38CrMoV5 (tableau III.2). Les ajustements de la densité de dislocations dans la ferrite et des énergies d'interface ont été réalisés à l'aide de la méthode présentée paragraphe I-1-1. Les valeurs des énergies d'interface carbure/matrice calculées par MatCalc après ajustement restent dans la gamme de valeurs généralement trouvées dans la littérature [99, 100]. La figure III.35 montre que les rayons simulés restent dans l'incertitude de mesures après ajustement des paramètres.

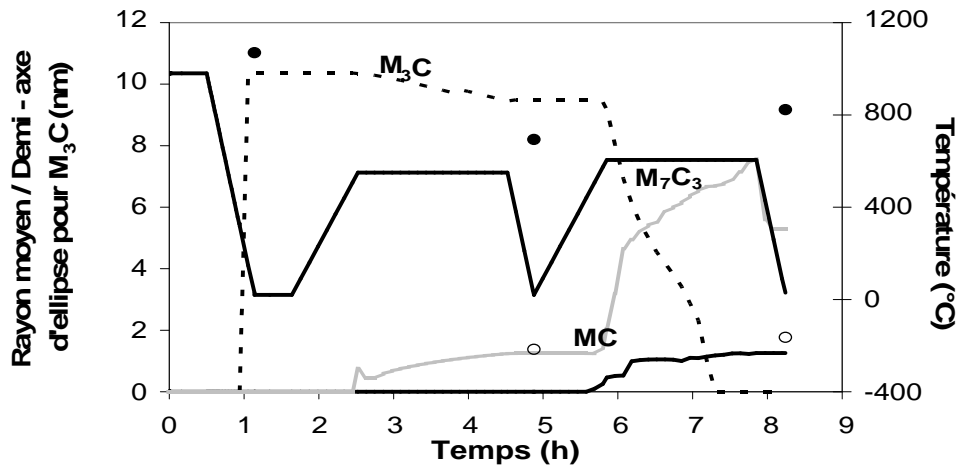


Figure III.35: Evolution des tailles des précipités au cours du traitement thermique de la nuance Co. Résultat de la méthode d'ajustement. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

Résultats issus de la simulation

Les figures III.36 et III.37 présentent respectivement les évolutions des fractions volumiques des précipités et du nombre de précipités en fonction du cycle thermique réalisé sur la nuance Co. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA.

Ces évolutions obtenues par simulation sont identiques à celles obtenues lors de la simulation du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5. En effet, la simulation montre que :

- La précipitation des carbures M_3C débute à la température M_S au cours de la trempe. La forte précipitation de ces carbures provoque un appauvrissement important de la solution solide en carbone. A l'état trempé, les carbures M_3C présentent une fraction volumique de 5.84% pour un demi-axe d'ellipse de 10.4nm.
- La dissolution des carbures M_3C permet la précipitation de carbures M_7C_3 au cours du revenu à 550°C. Le début de la dissolution des carbures M_3C se déroule au début du palier à 550°C.
- Les carbures présents à 550°C sont les carbures M_7C_3 et M_3C .
- Au cours du second revenu, le début de la précipitation des carbures MC a été constaté aux alentours de 575°C, lors de la montée en température. De plus, l'élévation de la température accélère la dissolution des carbures M_3C et provoque la coalescence des

carbures M_7C_3 et MC. En effet, le nombre de précipités MC et M_7C_3 diminuent à partir du début du palier à 605°C.

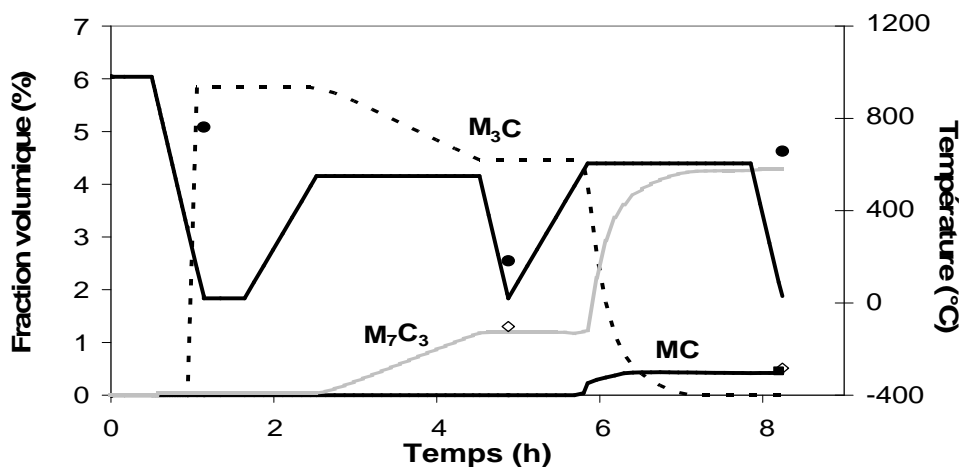


Figure III.36 : Evolution des fractions volumiques des carbures au cours du traitement thermique de la nuance Co. Valeurs expérimentales issues de la DNPA de la population 2 (●), des carbures Cr_7C_3 (◇) et VC (○).

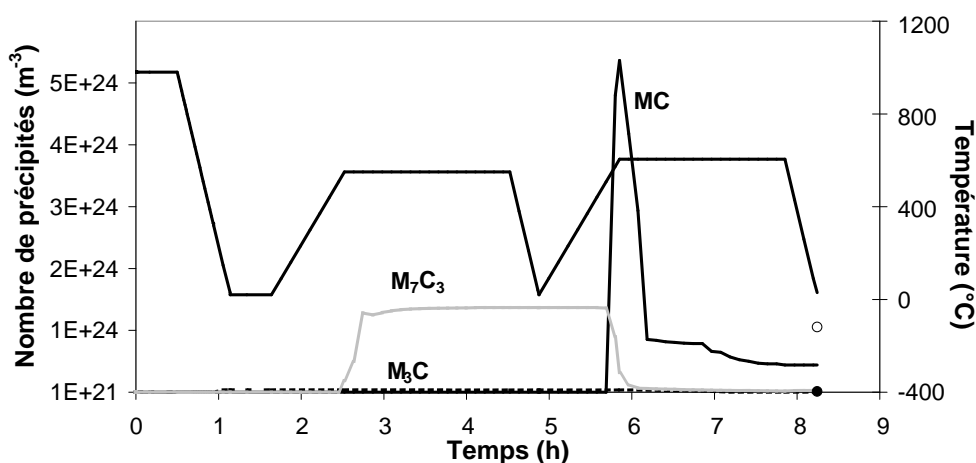


Figure III.37: Evolution du nombre de précipités au cours du traitement thermique de la nuance Co. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des populations 1 (○) et 2 (●).

Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement

Lors de la simulation réalisée sur la nuance Co, les phénomènes mis en évidence pour la nuance X38CrMoV5 ont également été observés. Les points majeurs à retenir sont :

- La dissolution des carbures M_3C libère du carbone qui favorise la précipitation des carbures M_7C_3 . La dissolution des carbures M_3C débute lors de la simulation au début du palier à 550°C, alors qu'expérimentalement leur dissolution débute à 500°C, c'est-à-dire 50°C au-dessus de la température estimée expérimentalement.

- De même, la précipitation des carbures M_7C_3 débute au début du palier à 550°C lors de la simulation alors que les analyses expérimentales ont montré un début de précipitation de ces carbures dès 500°C.
- D'après la modélisation, les carbures présents à 550°C sont les carbures M_3C , M_7C_3 . Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. Il a été montré expérimentalement dans le chapitre II, que la fraction volumique de la population 1 est légèrement supérieure d'un facteur 1.1 à 550°C dans la nuance Co par rapport à la nuance X38CrMoV5. Lors de la simulation du revenu à 550°C, les deux fractions volumiques sont identiques.
- La précipitation des carbures MC débute lors de la montée en température à 605°C lors du second revenu. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux qui ont mis en évidence la précipitation des carbures MC au cours du second revenu. De plus, la coalescence des carbures secondaires est observée lors de la simulation au début du palier à 605°C. Le rapport entre le nombre de précipités dans la nuance Co et celui de la nuance X38CrMoV5 après le revenu à 605°C est de 0.9. Ce rapport est de 1.6 d'un point de vue expérimental, car le cobalt ralentit la vitesse de coalescence des carbures [22]. L'effet du cobalt sur la coalescence des carbures ne semble pas correctement pris en compte. Ce constat est identique à celui établi sur l'effet du molybdène.

III – 3 Discussion

La simulation de la séquence de précipitation dans des aciers martensitiques X38CrMoV5 au cours du traitement thermique d'austénitisation, de trempe à l'air suivi d'un revenu à 550°C puis d'un deuxième revenu à une température supérieure à 550°C a été réalisée à l'aide du logiciel MatCalc et des bases de données TCFE3 et MOB2.

Les phénomènes observés expérimentalement au cours du traitement thermique de la nuance X38CrMoV5 ont été correctement simulés. Ces phénomènes comprennent :

- La précipitation des carbures M_3C à la température M_s lors de la trempe à l'air.
- La dissolution des carbures M_3C au cours du revenu qui libère du carbone permettant la précipitation des carbures secondaires M_7C_3 .
- Les carbures présents à la température du pic de durcissement secondaire sont les carbures M_3C et M_7C_3 .

- La précipitation des carbures MC débute au cours du second revenu à 605°C. De plus, la coalescence des carbures M_7C_3 et MC est également observée pendant ce second revenu.

De plus, les différentes influences des éléments d'alliages sur les phénomènes observés dans la nuance X38CrMoV5 ont également été simulées. Comme cela a été observé expérimentalement, le molybdène et le nickel favorisent la précipitation des carbures MC dès le premier revenu à 550°C. De plus, le nickel accélère la coalescence des carbures secondaires au cours du second revenu.

Cependant, l'effet du molybdène et du vanadium sur la dissolution à plus basse température de revenu n'est pas observé lors de la simulation. Kozeschnik et al. [97] ont étudié la possibilité d'améliorer l'influence du silicium sur les carbures M_3C . En effet, il est bien établi que le silicium est insoluble dans ces carbures à l'équilibre. Par conséquent, le silicium n'est pas pris en compte lors de la modélisation thermodynamique des carbures M_3C . Cependant, l'analyse de la composition chimique des carbures M_3C aux premiers stades du revenu a montré que ces carbures germent et croissent à la même composition chimique en éléments en substitution que la matrice adjacente à ces carbures (composition paraéquilibre) [92]. En prenant en considération que les carbures M_3C peuvent avoir une concentration en silicium importante, l'énergie de Gibbs $G(CEM, Si : C)$, qui prend en compte l'interaction entre le silicium et le carbone dans les carbures M_3C , devient un paramètre important. Ce paramètre doit alors être défini dans les bases de données thermodynamiques car le silicium augmente l'énergie de Gibbs du précipité et, donc, retarde de manière significative la précipitation des carbures M_3C . Kozeschnik et al. [97] montrent à travers cette étude que les énergies de Gibbs qui prennent en compte les interactions entre les éléments pouvant se substituer dans des carbures ne sont pas toujours bien définies dans les bases de données. Ces éléments semblent indiquer que les interactions entre le molybdène et le carbone ainsi qu'entre le vanadium et le carbone dans les carbures M_3C ne sont pas correctement établies dans la base de données TCFE3.

Il a également été montré que la vitesse de coalescence des carbures MC et M_7C_3 est lente lors de la simulation. La comparaison entre le coefficient de diffusion du chrome dans la ferrite à la température du deuxième revenu pris en compte par MatCalc (base cinétique MOB2) et celui calculée à l'aide de la référence [56] établit que la modélisation sous-estime d'un facteur 10^3 le coefficient de diffusion du chrome dans la ferrite. Ce constat est le même pour la diffusion du vanadium. Ce problème est bien évidemment global et la correction est à apporter

pour toutes les nuances du plan d'expérience. Dans MatCalc, il est possible d'introduire un facteur qui corrige les valeurs des coefficients de diffusion de tous les éléments dans la matrice et des coefficients de diffusion croisés entre les éléments dans la matrice. Un facteur multiplicatif de 10^3 a donc été introduit pour corriger les coefficients de diffusion du chrome et du vanadium dans la ferrite. Cette observation met en évidence que les valeurs des coefficients de diffusion de la base de données cinétique MOB2 peuvent être éloignées de la réalité.

D'un point de vue quantitatif, la comparaison des fractions volumiques des carbures expérimentales et issues de la simulation montre que les valeurs issues de la simulation restent dans l'incertitude des mesures expérimentales. Au vue des incertitudes sur certains paramètres d'entrée (énergies d'interface, nombre potentiel de sites de germination...), les résultats obtenus sont relativement proches des valeurs expérimentales.

IV – Conclusion sur la simulation de la précipitation

Les modèles présentés généralement dans la littérature qui traitent la germination, la croissance et la coalescence s'appliquent très rarement à des systèmes multiconstitués, car des difficultés dans la résolution des problèmes hautement non linéaires sont rencontrées.

Au cours de cette étude, un nouveau modèle implémenté dans le logiciel MatCalc a été utilisé pour simuler la précipitation des carbures dans les aciers à 5% de chrome au cours d'un cycle thermique comprenant une austénitisation, une trempe et un double revenu. En effet, ce modèle, basé sur deux hypothèses, le profil de concentration moyen autour du précipité et le principe de l'extremum thermodynamique d'Onsager [80, 81], permet la linéarisation des équations d'évolution du système.

Une étude de sensibilité des paramètres d'entrée du modèle a été menée afin de mettre en évidence les paramètres qu'il est possible de déterminer expérimentalement avec suffisamment de précision et les paramètres ajustables. Les tailles de grains et de lattes ont été déterminées précisément par MEB. En revanche, la densité de dislocations et les énergies d'interface carbure/matrice sont des paramètres ajustés en comparant les tailles de précipités obtenus par simulation à ceux obtenus par DNPA. En effet, la taille des précipités est une donnée brute de cette expérience. L'ajustement a été réalisé en vérifiant avec précaution que les valeurs restent dans des domaines relevés dans la littérature.

La méthodologie d'ajustement mise en place pour simuler l'évolution de la précipitation au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques à 5% de chrome a permis d'obtenir des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, le modèle met en évidence que la dissolution des carbures M_3C formés lors de la trempe permet la précipitation de carbures secondaires M_7C_3 au cours du premier revenu. De plus, le nickel, le molybdène et le vanadium favorisent la précipitation des carbures MC au cours de ce premier revenu. Enfin, la coalescence des carbures M_7C_3 et la précipitation des carbures MC au cours du second revenu. Cette coalescence est accélérée par l'ajout de nickel. L'écart observé entre les fractions volumiques expérimentales et issues de la simulation reste globalement inférieur à un facteur 2. Ces résultats sont prometteurs par rapport aux incertitudes des paramètres d'entrée tels que les énergies d'interface carbure/matrice qui sont calculées à partir des bases de données thermodynamiques et le nombre de sites potentiels de germination (densité de dislocations).

Cependant, il a été mis en évidence d'une part, que la base de données thermodynamique TCFe3 ne prend pas bien en compte les interactions dans les carbures M_3C entre le molybdène et le carbone et entre le vanadium et le carbone. D'autre part, les coefficients de diffusion donnés par la base de données cinétiques MOB2 sont parfois éloignés de la valeur réelle. Il en résulte qu'un travail important doit être mené dans l'optimisation des bases de données thermodynamiques et cinétiques car ces données sont cruciales quel que soit le modèle de précipitation utilisé. Le développement d'outils de simulation performants passe donc par l'amélioration des bases de données thermodynamiques et cinétiques.

La méthode d'ajustement des paramètres d'entrée doit être validée afin de montrer que cette méthodologie peut s'adapter à tous les problèmes qui traitent la séquence de précipitation dans des matériaux multiconstitués. Cette validation sera traitée dans le chapitre IV.

Chapitre IV - Application de la modélisation à une classe d'aciers en développement

L'objectif de ce chapitre est d'appliquer la méthodologie d'ajustement des paramètres d'entrées de la modélisation qui a été utilisée pour simuler la séquence de précipitation dans des aciers martensitiques à 5% de chrome (X38CrMoV5) à une classe d'aciers en développement. Au chapitre III, une méthode d'ajustement de certains paramètres d'entrées tels que la densité de dislocations et les énergies d'interface carbure/matrice, a permis la simulation, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, de la précipitation secondaire au cours du traitement thermique d'un acier X38CrMoV5.

La validation de cette méthode passe par la résolution de problèmes industriels qui traitent de la précipitation dans des aciers. Cette problématique se retrouve dans le projet ANR AMARAGE qui s'intéresse à l'étude du renforcement d'aciers par une double précipitation de carbures et d'intermétalliques. L'application de la modélisation ne concerne que la précipitation des carbures. C'est pourquoi un alliage modèle est étudié où seule la précipitation de carbures est considérée.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du contexte du projet ANR AMARAGE ainsi que du matériau et de son traitement thermique étudiés au cours de ce chapitre.

La deuxième partie de ce chapitre présentera les résultats expérimentaux obtenus par les différents partenaires scientifiques sur le matériau étudié. Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce projet sont les mêmes que celles employées lors de l'étude sur les aciers martensitiques à 5% de chrome : MET, DNPA, SAT, DRX. Des mesures de dureté et des résultats d'essais mécaniques (traction et résilience) complètent les résultats microstructuraux. Les données obtenues mettent en évidence les évolutions des fractions volumiques, des tailles

et des compositions chimiques des carbures ainsi que des propriétés mécaniques au cours du revenu du matériau étudié.

La troisième partie de ce chapitre présente les résultats obtenus lors de la simulation du traitement thermique de ce matériau. Une fois la mise en données des paramètres d'entrées effectuées, une discussion sera menée sur les écarts constatés entre l'expérimental et la simulation.

I – Projet ANR AMARAGE : contexte de l'étude

En réponse à des besoins d'allègement, de réduction de consommation d'énergie et d'émission de gaz carbonique, l'industrie du transport, en particulier l'aéronautique, recherche des aciers à hautes caractéristiques mécaniques. La recherche et l'industrie américaines ont d'ores et déjà abouti à la production de nouveaux aciers aux propriétés supérieures, en concevant une microstructure renforcée par une double précipitation de carbures et de phases intermétalliques nanométriques. Le principe de ce double renforcement ouvre le champ à la définition de nouvelles familles de matériaux. Cependant, la complexité des microstructures et l'interaction des mécanismes qui la génèrent exigent la mise en œuvre d'une approche multi-échelles intégrée de conception associant des techniques expérimentales avancées d'observation et des modèles métallurgiques pouvant décrire la formation de ces microstructures. Le projet a pour objet de mener ces recherches sur une famille d'aciers martensitiques alliés au carbone, chrome, molybdène, nickel, aluminium, cobalt et vanadium durcis par des précipitations simultanées de carbures de molybdène et d'intermétalliques Ni-Al et d'agir sur les mécanismes de précipitation en vue d'améliorer le compromis résistance à la traction/ténacité.

Les différents partenaires du projet sont :

- La Société Aubert & Duval,
- Le Centre de Recherche Outillages Matériaux et Procédés (CROMeP) de l'Ecole des Mines d'Albi – Carmaux,
- Le Groupe Matériaux Cristallins sous Contraintes MC2 du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse,
- Le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy,
- Le Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du Centre d'Energie Atomique (CEA) de Saclay,
- Le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen.

II - Matériau et traitements thermiques

Le plan d'expérience de cette étude comprend 9 alliages modèles dont les compositions ont été affinées à l'aide de ThermoCalc [75]. La composition de l'alliage modèle qui sera utilisé pour valider la méthodologie établie est donnée tableau IV.1. Cette nuance se rapproche des nuances étudiées lors des chapitres précédents.

Eléments	C	Cr	Mo	Ni
Composition (%massique)	0.2	2.5	1.4	10.5

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'alliage modèle étudié.

Le traitement thermique réalisé sur cet alliage modèle est présenté figure IV.1. Il comprend une austénitisation à 900°C pendant 1h, suivie d'une trempe à l'air, puis d'un traitement cryogénique à -80°C pendant 8h, d'un revenu à 200°C pendant 8h, et enfin un revenu à 500°C. Les caractérisations ont été réalisées sur les états trempés, revenus à 500°C pendant 10min, 20min, 1h, 4h, 10h, 20h et 100h. Des analyses ont également été menées sur des échantillons dont la montée en température à 500°C a été interrompue à différents temps.

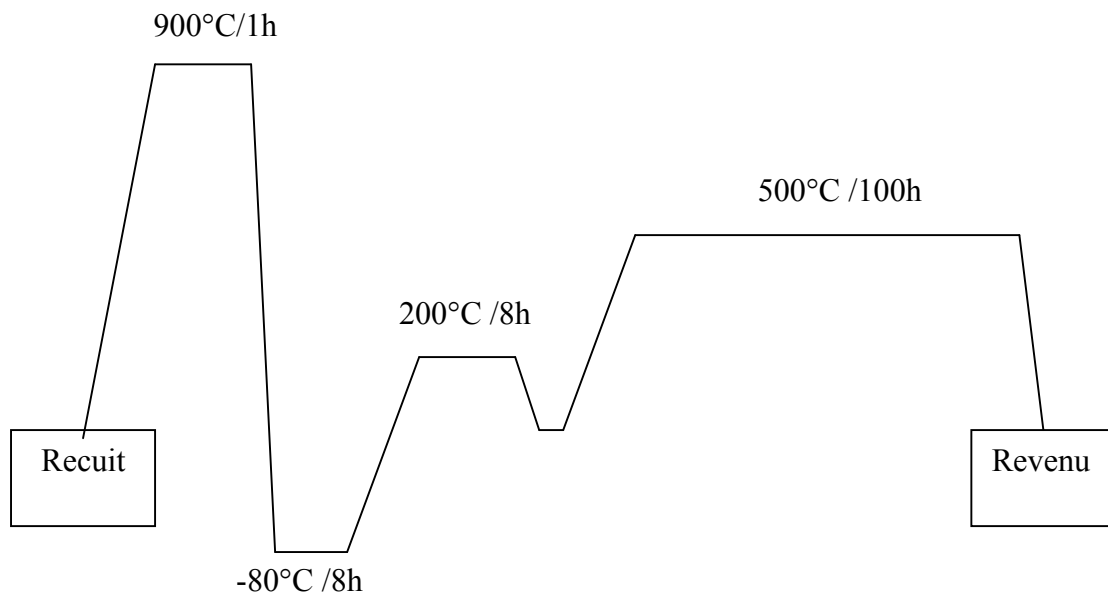


Figure IV.1 : Cycle thermique réalisé sur l'alliage modèle étudié.

III – Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux ont été obtenus par les différents partenaires du projet. Cette équipe a été constituée de façon à associer de manière cohérente des techniques expérimentales

complémentaires déjà éprouvées aux cours de l'étude de la séquence de précipitation obtenue lors des traitements thermiques d'aciers X38CrMoV5 présentée dans les chapitres précédents.

III – 1 Etude de la précipitation par MET

Les caractérisations en MET ont été effectuées par l'équipe MC2 du CEMES de Toulouse.

La figure IV.2 présente la microstructure obtenue par MET à l'état revenu 500°C pendant 10h. Cette micrographie montre l'existence de zones où les dislocations sont ancrées sur des précipités de taille nanométrique (inférieure à 5nm). Cependant, la taille de ces précipités ne permet pas d'obtenir des informations sur leur nature chimique. De plus, des précipités allongés selon la direction [211] de la matrice ferritique sont observés. Leur taille moyenne est de 60nm x 500nm. La mise en évidence d'un précipité allongé isolé aux bords d'une lame mince (figure IV.3) a permis une caractérisation par diffraction électronique plus aisée. Ce diagramme coïncide avec un axe de zone de type [011] d'une phase correspondant à des carbures de fer de type M_3C .

Après 100h de revenu à 500°C (figure IV.4), deux types de précipités sont mis en évidence :

- Le premier type de précipité noté A correspond aux précipités d'aspect et de tailles comparables à ceux déjà observés au bout de 10h de revenu à 500°C (carbures M_3C).
- Le deuxième type de précipité noté B est un précipité de forme allongée dont la taille moyenne est de 10 nm x 50 nm. La micrographie présentée figure IV.4 (b) a été réalisée autour d'un axe de zone de type [110] de la matrice ferritique. Enfin, ces précipités présentent 3 relations d'orientation cristallographique par rapport au réseau cristallin de la matrice. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Yamasaki et al. [106] qui ont également mis en évidence ces mêmes relations.

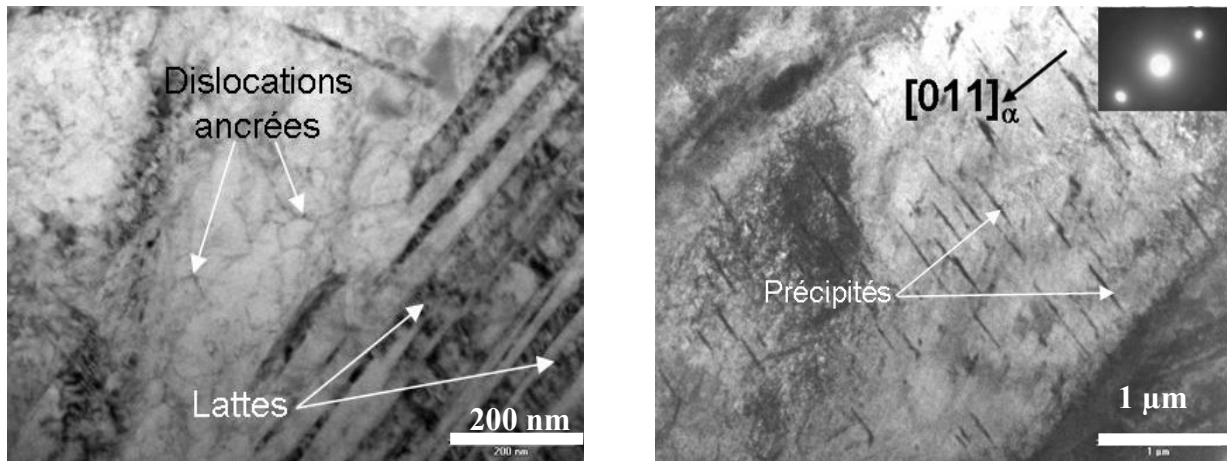


Figure IV.2 : Microstructure de l'alliage modèle étudié après 10h de revenu à 500°C.

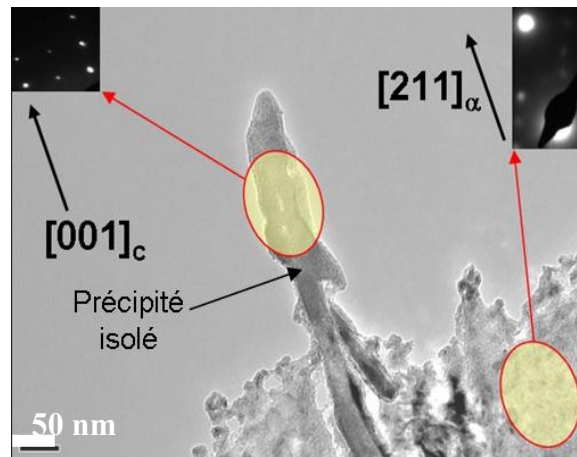
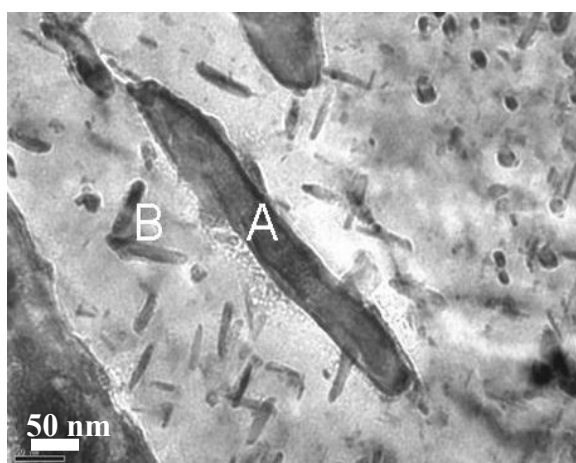
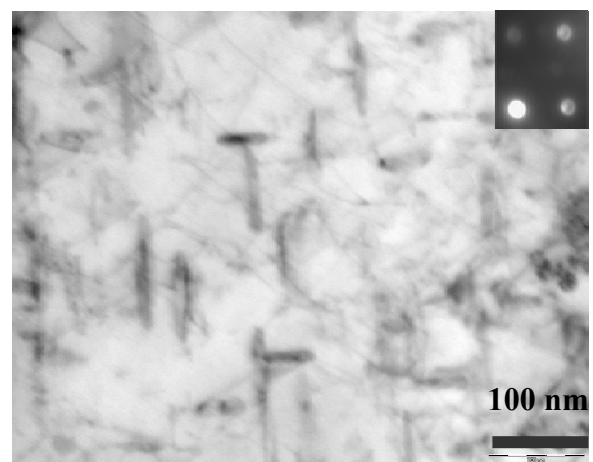


Figure IV.3 : Précipité allongé isolé au sein de la matrice.



(a)



(b)

Figure IV.4 : Microstructure de l'alliage modèle après 100h de revenu à 500°C.

III – 2 Etude de la précipitation par DNPA

Les caractérisations par DNPA ont été réalisées par le LLB du CEA de Saclay. Les échantillons analysés ont subi les traitements thermiques suivant :

- Etat N : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/10min.
- Etat P : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/20min.
- Etat D : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/4h.
- Etat E : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/10h.
- Etat M : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/20h.
- Etat F : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/100h.

Des conditions expérimentales similaires à celles employées lors de l'étude de la précipitation dans des aciers martensitiques X38CrMoV5 ont été utilisées au cours de ce projet. En effet, la gamme de tailles de précipités étudiée se situe entre 1nm et 30nm environ.

Le tableau IV.2 présente les évolutions de la taille, de la fraction volumique des précipités calculée à l'aide de la méthode des « trous magnétiques », et du rapport des contrastes A aux grandes valeurs de q en fonction de l'état thermique de l'alliage modèle.

Etats thermiques	Demi - axe a (nm)	Taux d'éclatement c/a	Fraction volumique "Trous magnétiques" f_{TM} (%)	Distance inter-précipités (nm)	Composition Carbures M_2C (at%)
N	0.9	1	1	10	70Cr -30Fe
P	0.9	1	1	10	72Cr -28Fe
D	0.9	1	1.3	11	90Cr -10Fe
E	1.3	1.5	1.8	14	72Cr - 9Mo - 19Fe
M	2.5	2	2.7	28	66Cr - 15Mo - 19Fe
F	4.5	2	2.7	60	70Cr - 20Mo - 10Fe

Tableau IV.2 : Evolutions du demi-axe d'ellipse a, du taux d'éclatement, de la fraction volumique, des distances inter-précipités et de la composition des carbures M_2C q en fonction de l'état thermique de l'alliage modèle.

La fraction volumique est croissante au fur et à mesure du revenu à 500°C. De plus, à partir de 10h de traitement à 500°C, le demi-axe d'ellipse a croît Les carbures M_2C , au départ sphérique, prennent alors une forme elliptique. La croissance de ces précipités s'accompagne

d'un enrichissement en molybdène qui se substitue au chrome et au fer. A partir de 20h de revenu à 500°C, la fraction volumique maximale des carbures M_2C est atteinte. Enfin, la forte augmentation des distances entre carbures M_2C est constatée.

III – 3 Etude de la précipitation par SAT

La caractérisation par SAT a été effectuée par l'équipe du GPM de l'Université de Rouen. La figure IV.5 présente l'évolution de la précipitation à l'échelle atomique au cours du traitement thermique de l'alliage modèle étudié. Les états thermiques étudiés sont :

- Etat B : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h.
- Etat N : B + 500°C/10min.
- Etat C : B + 500°C/1h.
- Etat E : B + 500°C/10h.

A l'état B, aucune ségrégation de carbone sur les lignes de dislocations n'a été observée. Il est également à noter la présence d'amas de carbone qui mettent en évidence des carbures de fer de type M_3C allongés. Le molybdène ainsi que les autres éléments d'alliages sont distribués de manière homogène.

Aux états N et C, la présence d'amas de carbone, de molybdène et de chrome est mise en évidence. Du fait de leurs très faibles tailles, ces amas seraient des précurseurs de carbures enrichis en chrome et en molybdène (probablement des carbures de type M_2C). La présence de carbures M_3C n'a pas été observée dans le volume analysé.

Enfin, à l'état E, les amas enrichis en carbone, chrome et molybdène sont mis en évidence. Ces amas, d'un diamètre d'environ 4nm, correspondent à la précipitation et la croissance des carbures de type M_2C au bout de 10h de revenu à 500°C. La présence de carbures M_3C n'est pas montrée dans le volume analysé.

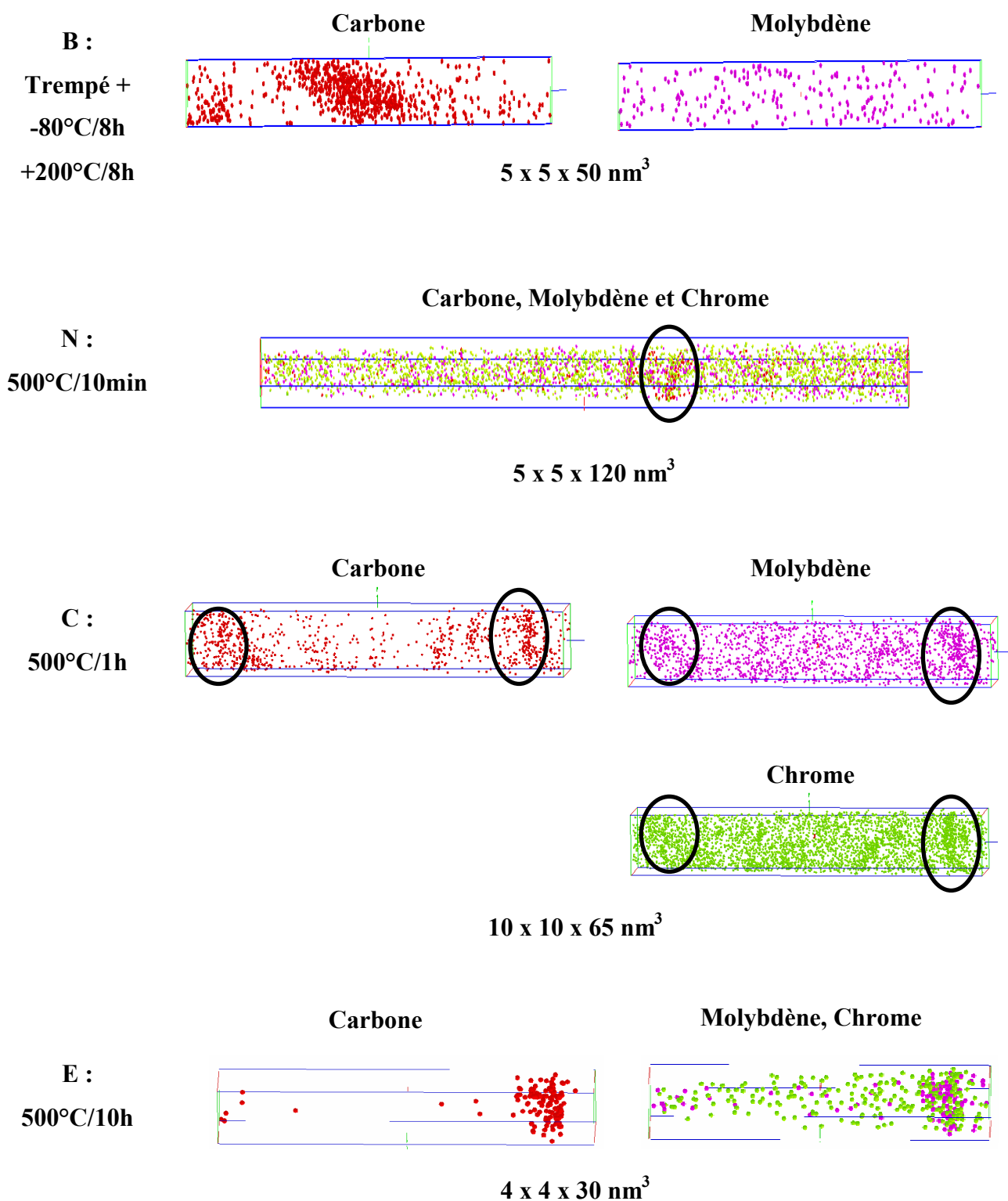


Figure IV.5: Evolution de la précipitation au cours du revenu à 500°C de l'alliage modèle mise en évidence par SAT.

III – 4 Etude de la précipitation par DRX

Les caractérisations par DRX ont été réalisées au CROMeP de l'Ecole des Mines d'Albi - Carmaux. L'état thermique présenté est l'état F : 900°C/1h + trempe air + -80°C/8h + 200°C/8h + 500°C/100h. La figure IV.6 présente le spectre de DRX obtenu sur l'alliage modèle à l'état F.

Au bout de 100h de revenu à 500°C, la DRX met en évidence la présence de carbures de fer de type M_3C et de carbures de chrome et de molybdène de type M_2C . A l'aide d'une loi de Végard, il est possible d'estimer le taux de substitution du molybdène par le chrome. Il a été alors établi par cette méthode que les carbures M_2C contiennent 56% de chrome. La présence de fer n'a pas été prise en compte dans cette estimation. Ce résultat reste dans l'ordre de grandeur des résultats obtenus en DNPA (70at% Cr).

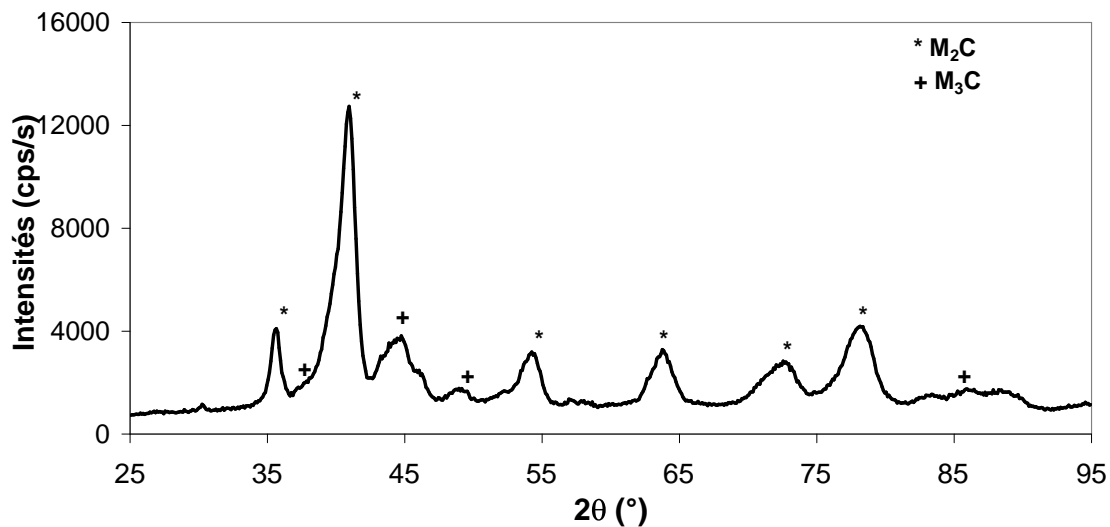


Figure IV.6 : Spectre de DRX réalisé sur l'alliage modèle à l'état F.

III – 5 Mesures de dureté et interprétation

Les mesures de dureté ont été effectuées au LSG2M de l'Ecole des Mines de Nancy. Les résultats obtenus sont présentés figure IV.7. La dureté chute lors de la montée en température pour atteindre le palier à 500°C. Cette diminution de dureté au chauffage pourrait s'expliquer par la précipitation de carbures de fer de type M_3C qui va entraîner un appauvrissement en carbone de la solution solide. Ces résultats sont en accord avec les données issues de la SAT qui ont mis en évidence la précipitation de carbures M_3C après une trempe à l'air suivie d'un revenu de 8h à 200°C. De plus, la SAT et le MET ont mis en évidence que ces carbures étaient

allongés et relativement gros (plusieurs centaines de nm). Ces carbures ne présentent donc pas un fort pouvoir durcissant.

La figure IV.7 montre également une augmentation de la dureté à la fin du chauffage et au début du revenu à 500°C. Cette augmentation pourrait être attribuée à la précipitation des carbures de type M_2C . En effet, la SAT a montré la précipitation de précurseurs de carbures de type M_2C à partir de 10min de revenu à 500°C.

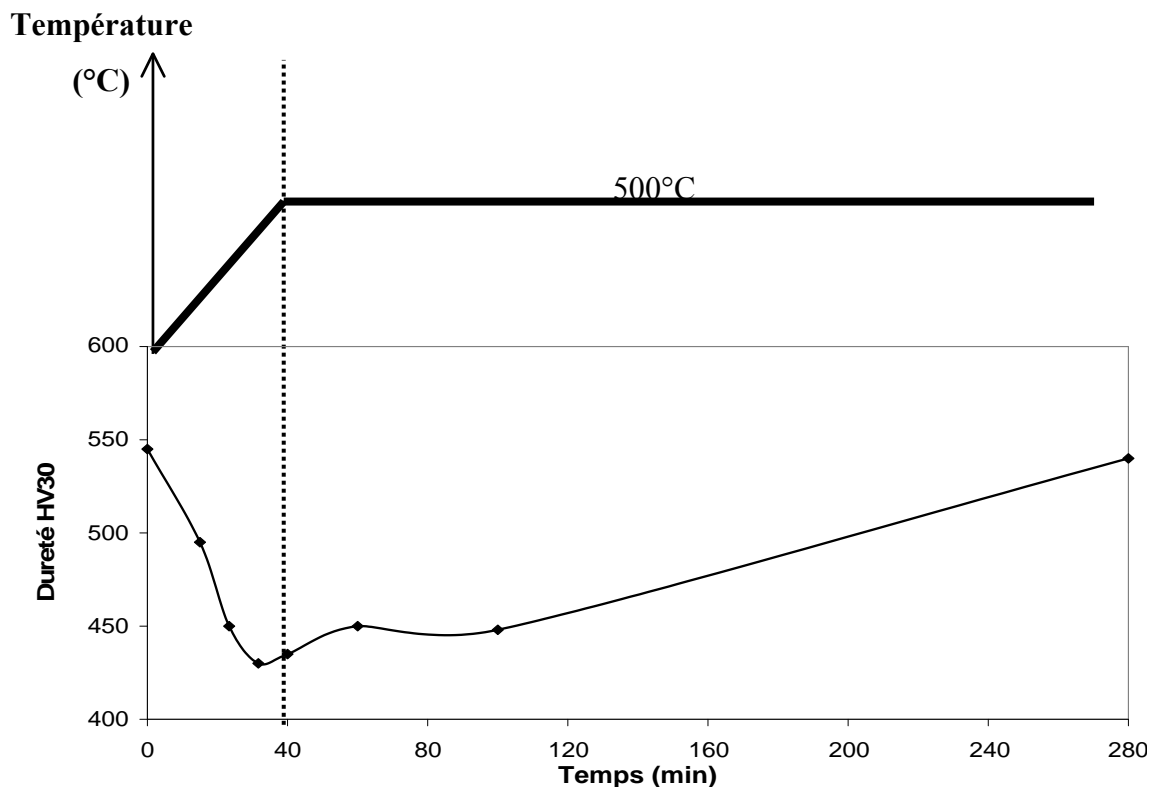


Figure IV.7 : Evolution de la dureté en fonction du temps de revenu de l'alliage modèle étudié.

III – 6 Propriétés mécaniques

Les essais de traction et de résilience ont été effectués respectivement chez Aubert & Duval et au CROMeP de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. Le tableau IV.3 présente les résultats des essais mécaniques réalisés.

La résistance mécanique et la limite d'élasticité présentent un maximum au bout de 10h de revenu à 500°C mettant ainsi en évidence une cinétique de précipitation de carbures lente. Cependant, la résilience augmente lors du revenu. Garrison Jr et al. [107] ont établi que la

résilience élevée d'un acier HY180 est liée à l'absence de carbures M_3C intralattes. L'augmentation de la résilience jusqu'à 10h pourrait donc s'expliquer par la dissolution des carbures M_3C . Au-delà de 10h, l'augmentation de la résilience s'expliquerait par la croissance des précipités secondaires.

Temps de revenu à 500°C	R_m (Mpa)	$R_{p0.2}$ (Mpa)	A%	Z%	KV (J)
1h	1421	1155	15.9	72	86
4h	1435	1213	15.8	73	98
10h	1868	1670	14	61	127
100h	1166	1039	18.1	77	205

Tableau IV.3 : Résultats des essais mécaniques (traction et résilience).

III – 7 Synthèse de la caractérisation de la précipitation

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de différentes techniques expérimentales ont permis de mieux comprendre les différentes étapes de précipitation des carbures :

- Les carbures M_3C ont été identifiés par SAT après un revenu de 8h à 200°C. Cette observation serait en accord avec les mesures de dureté effectuées sur l'alliage modèle. En effet, une chute de dureté a été observée pendant la montée en température à 500°C. Cette diminution peut s'expliquer par un appauvrissement en carbone de la solution solide causé par la précipitation des carbures M_3C .
- Au bout de 10min de revenu à 500°C, des précurseurs de précipités de type M_2C enrichis en chrome et en molybdène ont été identifiés par SAT et par DNPA. Ces précurseurs ont un rayon de 0.9nm pour une fraction volumique de 1%. Cette observation est en accord avec l'augmentation de dureté mesurée dès le début du palier à 500°C.
- Au bout de 10h de revenu à 500°C, la SAT et la DNPA ont mis en évidence les carbures M_2C qui sont allongés (demi-axe d'ellipse $a = 1.3nm$ et $c/a = 1.5$) et ont une fraction volumique de 1.8%. Les carbures M_2C commencent à croître à partir de 10h à 500°C. Ce phénomène est accompagné d'un enrichissement en molybdène de ces carbures. Des carbures M_3C ont également été mis en évidence en MET. Ils présentent une taille moyenne de 60 x 500nm.
- Au bout de 20h de revenu à 500°C, la présence de carbures M_2C a été mise en évidence. Les carbures M_2C présentent un demi-axe d'ellipse de 2.5nm et un c/a de 2 pour une

fraction volumique de 2.7%. La DNPA a mis en évidence que ces carbures semblent s'enrichir en molybdène au cours du revenu.

- Au bout de 100h de revenu à 500°C, des carbures M_2C et M_3C sont détectés. Les carbures M_3C sont des carbures allongés (60nm x 500nm) et sont peu substitués au chrome. Les carbures M_2C ont un demi-axe d'ellipse a de 4.5 nm pour un c/a de 2. Leur fraction volumique reste constante (2.7%). De plus, la DRX a établi que ces carbures contiennent 56at% de chrome alors que la DNPA estime cette valeur à 70at% de chrome. Un enrichissement en molybdène est une nouvelle fois établi (20at%).

Enfin, les essais mécaniques ont permis de montrer que la cinétique de précipitation des carbures secondaires M_2C est relativement lente car le maximum de propriétés mécaniques n'est atteint que pour une durée de revenu à 500°C de 10h.

La partie suivante est consacrée à la modélisation de la séquence de précipitation pour l'alliage modèle. Les résultats expérimentaux obtenus permettront d'ajuster les paramètres d'entrée du modèle. La comparaison entre les résultats de la simulation et expérimentaux sera alors engagée.

IV – Simulation de la cinétique de précipitation

IV – 1 Méthode d'ajustement des paramètres d'entrée

La méthodologie utilisée lors de la simulation de la précipitation dans des aciers martensitiques consiste à ajuster les tailles de précipités simulées en fonction des tailles déterminées expérimentalement par DNPA. En effet, les tailles des précipités sont une donnée directe de cette expérience. Par ailleurs, les paramètres qui doivent être ajustés sont la densité de dislocations dans la martensite et les énergies d'interface carbure/matrice (chapitre III). La figure IV.8 montre que la méthode d'ajustement permet d'obtenir des tailles de carbures M_2C qui restent dans l'incertitude des mesures issues de la DNPA.

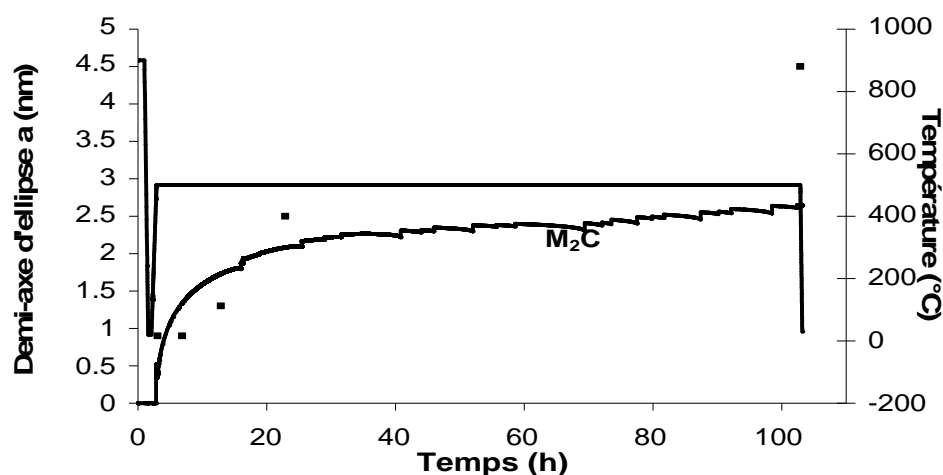


Figure IV.8 : Evolution du demi-axe d'ellipse des carbures M_2C en fonction du traitement thermique de l'alliage modèle. Comparaison avec les valeurs expérimentales issues de la DNPA.

IV – 2 Paramètres d'entrée

Les paramètres d'entrée microstructuraux pris en compte lors de la simulation sont présentés tableau IV.4. Les tailles de grains et de lattes ont été déterminées respectivement par microscopie optique et MET. La densité de dislocations dans la martensite a été ajustée à 5.10^6 m^{-2} et reste fixe au cours du traitement thermique. De plus, les bases de données thermodynamique et cinétique utilisées sont TCFE3, dans laquelle a été introduit le silicium dans la composition du carbure M_3C (chapitre III), et MOB2.

Domaines de Précipitation	Paramètres	Valeurs	Paramètres fixes pendant la simulation
Austénite	Taille de grain	70 μm	
	Densité de dislocations	10^{11} m^{-2} [89]	
Ferrite	Taille de lattes	0.3 μm	
	Taux d'élancement	20	
	Densité de dislocations	5.10^{16} m^{-2}	

Tableau IV.4 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque domaine de précipitation.

Les carbures mis en évidence dans cette nuance sont les carbures de fer de type M_3C et les carbures riches à la fois en molybdène, en chrome et en fer de type M_2C . Les sites de germination de ces carbures dans l'austénite et la ferrite pris en compte dans la simulation sont

présentés tableau IV.5. Les carbures de type M_3C germent et croissent à la composition paraéquilibre [13, 36, 91] alors que les carbures de type M_2C germent à la composition d'équilibre.

Enfin, les énergies d'interface carbure/matrice sont calculées par MatCalc. Ce paramètre varie suivant la température à laquelle le traitement thermique est effectué ainsi que suivant la composition chimique des carbures et de la matrice. Le domaine de valeurs des énergies d'interface pour les carbures M_3C et M_2C reste dans l'ordre de grandeur des valeurs indiquées dans la littérature [99] (de 0.03 J.m^{-2} à 1 J.m^{-2}). De plus, Yamasaki et al. [106] ont simulé la précipitation des carbures Mo_2C au cours du traitement thermique d'un acier martensitique 0.1%C-1.6%Mo-0.03%Al. Ils ont utilisé une valeur fixe d'énergie d'interface Mo_2C /matrice de 0.2 J.m^{-2} , valeur proche du domaine de valeur calculé par MatCalc. En revanche, Wang [99] a utilisé une valeur constante de 0.74 J.m^{-2} pour l'énergie d'interface M_3C /matrice lors de la simulation de la précipitation dans un acier 80MnCr5. La différence de composition chimique entre les deux aciers peut expliquer l'écart entre les deux valeurs [89].

Carbures	Domaines de précipitation	Sites de Germination	Energies d'interface
M_3C	Austénite	Joint de grains	$[0.27 - 0.31] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations	
		Joint de lattes	
M_2C	Austénite	Joint de grains	$[0.14 - 0.22] \text{ J.m}^{-2}$
	Ferrite	Dislocations [107]	
		Joint de lattes	

Tableau IV.5 : Paramètres d'entrée pris en compte pour chaque carbure considéré.

Le traitement thermique pris en compte lors de la simulation est présenté figure IV.9. Il comprend une austénitisation à 900°C pendant 1h, suivi d'une trempe à l'air puis d'un revenu à 500°C pendant 100h. A la fin de l'austénitisation, l'austénite est supposée homogène, c'est à dire que tous les éléments d'alliages sont en solution solide austénitique. De plus, la transition entre le domaine austénitique et le domaine ferritique (martensitique) a lieu au cours de la trempe à M_s . Cette température a été mesurée par dilatométrie aux alentours de 230°C . La trempe cryogénique n'a pas été considérée dans le calcul car le taux d'austénite résiduelle n'est

pas estimé par MatCalc. En effet, lors du calcul, la transformation martensitique est considérée comme totale à la température ambiante.

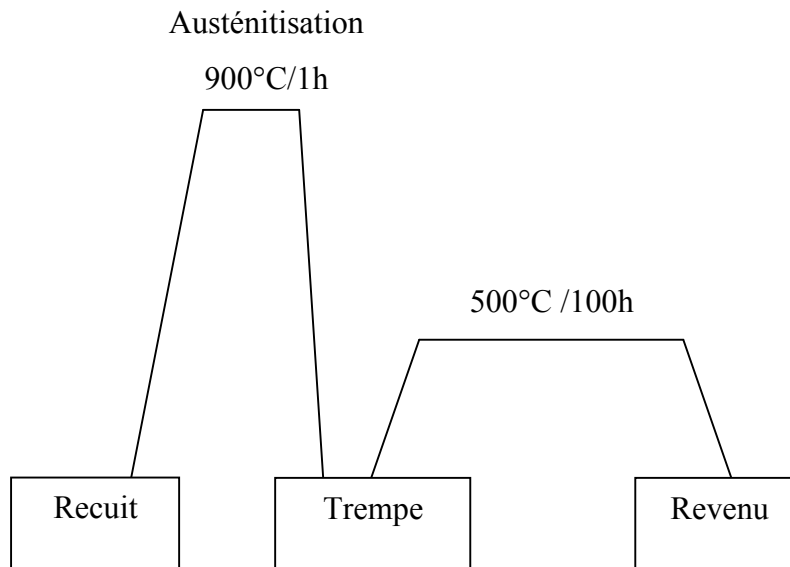
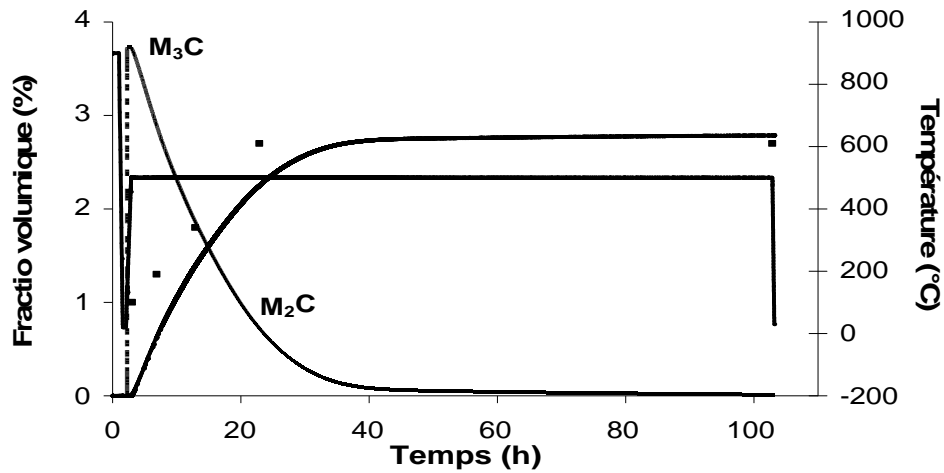


Figure IV.9 : Traitement thermique pris en compte lors de la simulation.

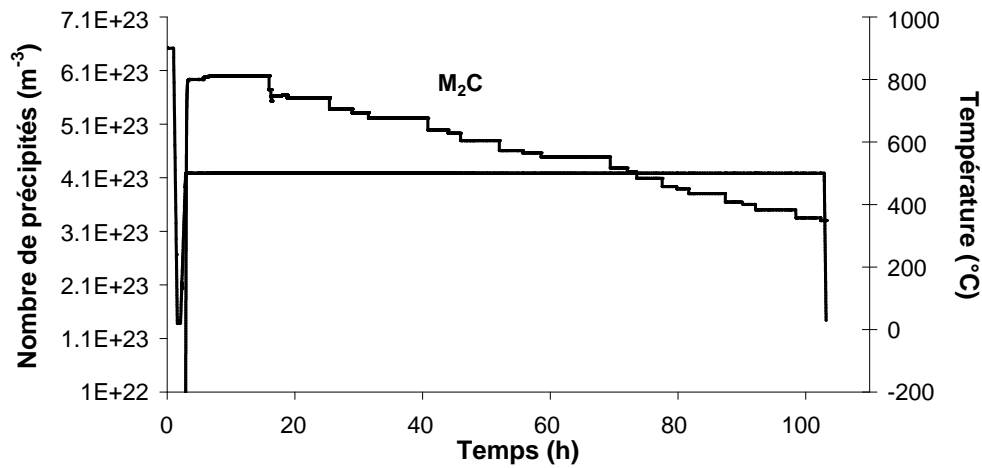
IV – 3 Résultats issus de la simulation

La figure IV.10 présente les évolutions des fractions volumiques des carbures M_3C et M_2C et du nombre de précipités M_2C et M_3C en fonction du cycle thermique réalisé sur l'alliage modèle. Les valeurs obtenues par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux issus de la DNPA sur les carbures M_2C .

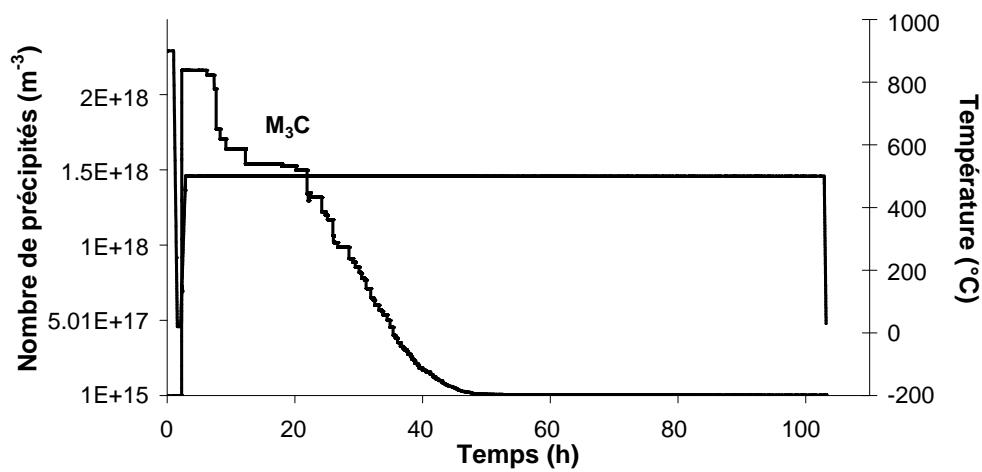
La précipitation des carbures M_3C est observée dès le début de la montée en température du revenu, aux alentours de 130°C. A la fin de la précipitation des carbures M_3C , la solution solide ne contient quasiment plus de carbone. Les carbures M_3C ont une croissance paraéquilibre, ce qui explique l'évolution très rapide de la fraction volumique de ces carbures [13, 36, 93].



(a) Fraction volumique des précipités. Valeurs expérimentales issues de la DNPA des carbures M_2C (□).



(b) Nombre de précipités M_2C



(c) Nombre de précipités M_3C .

Figure IV.10: Simulation de la précipitation au cours du traitement thermique de l'alliage modèle. Comparaison avec les valeurs expérimentales issues de la DNPA.

Lors de la montée en température au cours du revenu, la dissolution des carbures M_3C est également observée. La température de début de dissolution de ces carbures est située au début du palier à 500°C. Cette dissolution va libérer du carbone et ainsi favoriser la précipitation des carbures M_2C . Ces carbures sont principalement enrichis en molybdène, mais le chrome et le fer sont également présents en faible proportion au début de leur précipitation. La solution solide va progressivement s'appauvrir en molybdène lors de la précipitation de ces carbures.

Au cours du revenu à 500°C, les carbures M_2C s'enrichissent en chrome au détriment du molybdène et du fer.

Au bout de 100h de revenu à 500°C. Les carbures M_2C ont une fraction volumique de 2.79% et présentent un demi-axe d'ellipse de 2.49nm. Ces carbures contiennent 40%at de chrome, 26%at de molybdène, 0.28%at de fer et 33%at de carbone. Enfin, le tableau IV.6 montre que les carbures M_2C tendent vers la composition d'équilibre après un revenu de 100h à 500°C.

	Mo (%at)	Cr (%at)	C (%at)	Fe (%at)
Equilibre	24.73	41.68	33.33	0.25
100h à 500°C	26.34	40.04	33.33	0.28

Tableau IV.6 : Compositions chimiques (%at) des carbures M_2C à l'équilibre et après un revenu de 100h à 500°C calculées à l'aide de MatCalc.

V - Discussion

La simulation a mis en évidence la précipitation des carbures M_3C aux alentours de 130°C lors de la montée en température à 500°C. Expérimentalement, les résultats de SAT ont montré la présence de carbures M_3C après la trempe à l'air et un revenu à 200°C pendant 8h. Les mesures de dureté ont également mis en évidence une diminution de la dureté lors de la montée en température à 500°C, significative d'un appauvrissement de la solution solide en carbone. Cet appauvrissement en carbone est causé par la précipitation de carbures M_3C lors de la montée en température. Les résultats issus de la simulation sont en accord avec les données expérimentales.

La précipitation des carbures M_2C débute au début du palier à 500°C. Expérimentalement, les résultats de SAT et de DNPA ont montré la présence de précurseurs de carbures de type M_2C au bout de 10min de revenu à 500°C. De plus, l'augmentation de la dureté dès la fin de la montée en température à 500°C est significative de la précipitation de carbures secondaires.

Cependant, lors de la simulation, la précipitation des carbures M_2C est permise par la libération du carbone lors de la dissolution des carbures M_3C . Expérimentalement, ce phénomène n'a pas été clairement établi pour le moment. D'autres investigations doivent être menées afin d'étudier ce phénomène. Cependant, Yamasaki et al. [106] ont montré que la dissolution des carbures M_3C fournit le carbone nécessaire à la précipitation des carbures Mo_2C . Ils ont simulé la précipitation des carbures Mo_2C au cours d'un revenu à 600°C d'un acier 0.1%C-1.99%Mn-1.6%Mo-0.03%Al-0.0049%N. La simulation a été réalisée à l'aide d'un modèle prenant en compte l'équilibre local à l'interface carbure/matrice, l'effet de capillarité (prise en compte de la courbure de l'interface lors de la croissance des précipités) et l'enrichissement/dissolution des carbures M_3C . Les résultats de Yamasaki et al. [106] sont en accord avec les résultats obtenus à l'aide de MatCalc.

La simulation a également mis en évidence que le carbone libéré par les carbures M_3C se combine directement au molybdène pour former des carbures M_2C . En effet, la solution solide n'est pas enrichie en carbone lors de la dissolution des carbures M_3C . Cette observation lors de la simulation est en accord avec les travaux de Gojic et al. [108]. En effet, ils ont montré que la forte affinité du carbone avec le molybdène favorise la formation de cluster Mo-C qui sont des précurseurs des précipités cohérents M_2C . Ces résultats semblent contredire les résultats issus de la DNPA, qui ont montré la précipitation de carbures M_2C riches en chrome et en fer. Cependant, les résultats sur la nature chimique déterminée par DNPA doivent être confrontés aux compositions issues de la SAT. En effet, les compositions chimiques par DNPA sont déterminées à partir du rapport des contrastes A , qui peut correspondre à plusieurs combinaisons de nature chimique (chapitre II).

Enfin, la simulation a montré l'enrichissement progressif des carbures M_2C en chrome au dépend du molybdène au cours du revenu à 500°C. Cette observation semble contredire les résultats issus de la DNPA, qui ont montré un enrichissement en molybdène de ces carbures. Ces résultats expérimentaux doivent une nouvelle fois être confirmés par des expériences complémentaires (SAT).

D'un point de vue quantitatif, la comparaison des fractions volumiques des carbures M_2C expérimentales et issues de la simulation montre que la simulation sous estime d'un facteur 2 les fractions volumiques à 10min, 4h, 10h et 20h de revenu par rapport à celles issues de la DNPA. La fraction volumique simulée au bout de 100h de revenu reste dans l'incertitude de

mesure expérimentale. Au vue des incertitudes sur certains paramètres d'entrées (énergies d'interface, nombre potentiel de sites de germination...), les résultats obtenus par modélisation peuvent être considérés comme encourageants.

VI - Conclusion

La modélisation initialement développée par l'Université de Graz combinée à une méthode d'ajustement des paramètres d'entrée présentée au chapitre III ont été utilisées pour étudier la précipitation de carbures dans une nuance d'acier en développement. Les écarts observés entre les fractions volumiques expérimentales et simulées ne dépassent pas un facteur 2. Ces résultats sont prometteurs par rapport aux incertitudes des paramètres d'entrées tels que les énergies d'interface carbures/matrice qui sont calculées à partir des bases de données thermodynamiques et le nombre de sites potentiels de germination (densité de dislocations).

Une fois l'ajustement des paramètres réalisés pour une composition de matériau et un traitement thermique donné, il est possible de prédire la précipitation dans ce même matériau au cours d'un traitement thermique différent. Cependant, il est nécessaire d'appliquer cette méthodologie à chaque modification de composition de l'acier. La prédictibilité d'un logiciel de simulation thermocinétique quelque qu'il soit passe nécessairement d'une part, par l'amélioration des techniques expérimentales pour diminuer l'incertitude de mesure sur des paramètres tels que la densité de dislocations, et d'autre part, de porter un effort sur l'obtention de données thermodynamiques ou cinétiques qui alimentent les bases de données utilisées par ces logiciels.

Conclusion générale et perspectives

L'étude de la précipitation des carbures secondaires au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques à 5% de chrome (X38CrMoV5) peut être décomposée en deux parties. Une première partie est consacrée à la caractérisation de la précipitation tandis que la seconde a pour objectif la simulation de la précipitation à partir d'un modèle en cours de développement (MatCalc). Ces deux parties sont extrêmement liées puisque la modélisation a tenté de représenter au mieux les phénomènes mis en évidence expérimentalement. De plus, les techniques expérimentales ont été utilisées afin d'apporter des informations sur les paramètres d'entrée du modèle. Enfin, l'optimisation de nouvelles nuances d'acier passe par la compréhension du rôle des éléments d'alliages sur les mécanismes de précipitation. C'est pourquoi les influences du nickel, du molybdène, du vanadium et du cobalt ont été étudiées tant d'un point de vue expérimental que de la modélisation.

L'emploi d'outils de caractérisation complémentaires est nécessaire pour obtenir des informations précises sur les tailles, les fractions volumiques et les compositions chimiques de carbures à l'échelle nanométrique. Une importante campagne de caractérisation microstructurale a ainsi été réalisée afin de suivre les évolutions des carbures au cours du traitement thermique des nuances du plan d'expérience :

- Le MET a permis de caractériser des particules fines (d'une taille supérieure à une dizaine de nanomètres).
- L'analyse en DRX a permis d'accéder à la nature cristallographique des différents carbures.
- L'analyse en DNPA a permis d'accéder à la taille et la fraction volumique des précipités ainsi qu'à une évaluation de la nature chimique de ces précipités.
- L'analyse en SAT a permis d'accéder à la nature chimique des précipités montrant notamment l'enrichissement des carbures en éléments d'alliages.

Séquence de précipitation dans des aciers martensitiques à 5% de chrome

Les analyses réalisées sur la nuance de référence X38CrMoV5 ont permis d'obtenir les résultats suivant :

- Après une austénitisation à 980°C de 30min suivie d'une trempe à l'air, deux populations de carbures nanométriques au sein des lattes de martensite ont été mises en évidence. La première population est constituée de carbures de fer sphériques de type M_6C qui présente un rayon de 1nm. Le MET a mis en évidence que ces carbures ancrent les dislocations. La deuxième population est également constituée de carbures de fer M_3C qui ont une taille moyenne d'environ 14nm mais qui possèdent une forme allongée avec un taux d'élancement approximativement de 5. La population 2 est présente en grande quantité dès l'état trempé (5.34%), indiquant ainsi un appauvrissement maximal en carbone de la solution solide.
- Les évolutions de ces deux populations de carbures au cours du revenu à 550°C sont intimement liées. En effet, la dissolution de la population 2, qui cède son carbone, permet la précipitation de carbures secondaires de type M_7C_3 . L'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C conduit à une sursaturation de ces carbures qui vont se dissoudre car la solubilité des éléments d'alliages dans ces carbures est limitée. Cependant, cette dissolution n'est que partielle au cours de ce premier revenu.
- A 550°C, température du pic de durcissement secondaire, les carbures sphériques M_7C_3 ($r=1.3nm$, $f = 1.11\%$) et les carbures allongés M_3C ($a=11.1nm$, $f=2.80\%$) provoquent le durcissement secondaire observé dans ces aciers.
- Au cours du deuxième revenu à 605°C, les carbures sphériques de vanadium de type MC précipitent. De plus, la dissolution des carbures M_3C s'accroît et les carbures M_7C_3 croissent, passant de la population 1 à la population 2.
- La séquence de précipitation au cours du traitement thermique permettant d'obtenir une dureté de 47HRC est la suivante : $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + MC$.

Les résultats ont clairement mis en évidence que la dissolution des carbures M_3C est le phénomène majeur qui va influencer la précipitation de carbures nanométriques, responsables du durcissement secondaire. Dans le but d'optimiser les nuances d'aciers martensitiques, il devient essentiel d'influencer cette dissolution pour décaler le pic de durcissement secondaire, d'une part vers les plus hautes duretés et d'autre part, vers les plus hautes températures de revenu. L'influence des éléments d'alliages sur ces phénomènes a alors été étudiée.

Influence des éléments d'alliages sur la séquence de précipitation

Les éléments d'alliages étudiés au cours de cette étude (Ni, Mo, V et Co) ne modifient pas la séquence de précipitation de la nuance X38CrMoV5 mais jouent un rôle important sur la cinétique de précipitation. En effet, le nickel et le molybdène diminuent la température de début de précipitation des carbures MC qui précipitent dès le premier revenu à 550°C. Cependant, l'influence de ces éléments d'alliages n'a pas la même origine. En effet, le molybdène favorise l'enrichissement en éléments d'alliages des carbures M_3C à plus basse température. La dissolution de ces carbures débute alors à plus basse température de revenu, libérant plus de carbone pour favoriser la précipitation. Le molybdène est le seul élément d'alliage étudié qui influence directement la dissolution des carbures M_3C . En effet, le nickel favorise la précipitation secondaire en réduisant la solubilité du carbone en solution solide. De plus, au-delà de la température du pic de durcissement secondaire, le nickel accélère la coalescence des carbures $M_{7-9}C_3$. Enfin, l'ajout de 2.72% de cobalt n'engendre pas de différence majeure dans la précipitation.

Afin d'accéder aux caractéristiques de la précipitation après traitement thermique qui seront à relier aux propriétés mécaniques en service par la suite, il est nécessaire d'utiliser des outils de simulation fiables permettant ainsi à terme, de s'affranchir en partie de l'étude expérimentale systématique. Ce travail présente un outil de simulation, MatCalc, permettant une modélisation rapide de la séquence de précipitation au cours du traitement thermique des nuances d'aciers étudiées.

Simulation de la séquence de précipitation

Une étude de sensibilité des paramètres d'entrée du modèle a été réalisée afin de mettre en évidence ceux qu'il est possible de déterminer expérimentalement avec suffisamment de précision pour ne pas engendrer d'incertitudes sur la réponse du modèle et les paramètres ajustables. Les tailles de grains et de lattes peuvent être déterminées précisément par MEB. En revanche, la densité de dislocations et les énergies d'interface carbure/matrice sont des paramètres qui ont été ajustés en comparant les tailles de précipités obtenus par simulation à celles obtenues par DNPA. En effet, la taille des précipités est une donnée brute de cette expérience.

La méthodologie d'ajustement utilisée a permis de simuler les phénomènes mis en évidence expérimentalement :

- La précipitation des carbures M_3C au cours de la trempe.
- La dissolution des carbures M_3C au cours du revenu à 550°C qui permet la précipitation des carbures secondaires M_7C_3 . Le nickel, le molybdène et le vanadium favorisent la précipitation des carbures MC au cours de ce premier revenu.
- La coalescence des carbures M_7C_3 et la précipitation des carbures MC au cours du second revenu à 605°C. Cette coalescence est accélérée par l'ajout de nickel.
- L'écart observé entre les fractions volumiques expérimentales et issues de la simulation reste globalement inférieur à un facteur 2

La méthode d'ajustement a été également utilisée lors de la simulation de la précipitation au cours du traitement thermique d'un alliage modèle faisant partie du plan d'expérience du projet ANR AMARAGE. Cette dernière partie a permis de valider cette méthodologie. En effet, les écarts observés entre les fractions volumiques expérimentales et simulées ne dépassent pas un facteur 2. Tous ces résultats sont prometteurs par rapport aux incertitudes des paramètres d'entrée tels que les énergies d'interface carbures/matrice qui sont calculées à partir des bases de données thermodynamiques et le nombre de sites potentiels de germination (densité de dislocations).

Perspectives

Les travaux expérimentaux ont permis de clarifier les mécanismes de formation des carbures secondaires. Cependant, l'aspect cinétique de la précipitation est un autre volet qu'il serait intéressant de mener. Il serait alors intéressant d'analyser des échantillons qui ont subi des temps de maintien différents au cours des revenus à 550°C et 605°C, comme cela a été réalisé lors du projet AMARAGE. Une deuxième possibilité serait de réaliser des mesures in-situ lors des revenus. La diffraction des rayons X aux petits angles est une technique qui permettrait de réaliser ces mesures car les temps d'acquisition sont suffisamment courts pour permettre une analyse précise des phénomènes.

L'aspect prédictif de la simulation numérique attendu par les industriels de la métallurgie peut encore être amélioré. En effet, la méthode d'ajustement mise en œuvre rend possible la prédiction de la précipitation au cours de différents traitements thermiques pour la composition chimique de l'acier pour laquelle les paramètres d'entrées ont été ajustés. Les premiers résultats sont cependant très prometteurs sur des nuances d'aciers pour lesquelles les microstructures ne sont pas encore parfaitement connues.

Il est nécessaire d'utiliser ce modèle sur de nouveaux aciers mais également des nuances expérimentales afin de :

- Conforter la maîtrise de cet outil de simulation et participer à la pérennisation de son utilisation.
- Hiérarchiser les paramètres d'entrée clés de la modélisation.
- Mettre en évidence les potentialités et les limites du modèle, en particulier en termes de base de données.
- Adapter le modèle et surtout améliorer les bases de données thermodynamique et cinétique afin d'étendre les possibilités d'utilisation de la modélisation à des aciers rapides complexes (contenant du tungstène et du niobium par exemple) et d'autres alliages métalliques.

Bibliographie

- [1] Delagnes, D., *Comportement et tenue en fatigue isotherme d'aciers à outils Z38CDV5 autour de la transition fatigue oligocyclique-endurance*, PhD. thesis, 1998, Ecole des Mines de Paris.
- [2] Mebarki, N., *Relation microstructure-propriétés mécaniques d'aciers martensitiques revenus destinés aux outillages de mise en forme d'alliages légers*, PhD. thesis, 2003, Ecole des Mines de Paris.
- [3] Michaud, P., *Influence des éléments d'alliages sur la relation entre la précipitation et les propriétés mécaniques usuelles d'aciers à outils à 5% de chrome*, PhD. thesis, 2006, Ecole des Mines de Paris.
- [4] Pickering, F.B., *Physical metallurgy and the design of steels*, 1978: Applied Science Publishers.
- [5] Sjöström, J., et al., *On the influence of austenitizing treatment on isothermal and thermal fatigue lives of hot-work tool steel*, *Die Casting in the Heartland*, 2002, NADCA: Indianapolis. p. 337-345.
- [6] Sundman, B., et al., *The Thermo-Calc databank system*. Calphad, 1985. **9**(2): p. 153-190.
- [7] Kim, C., et al., *A new procedure for determining volume fraction of primary carbides in high speed and related tool steels*, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 1980. **13**: p. 185-192.
- [8] Perrard, F., *Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone*, PhD. thesis, 2004, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [9] Mathon, M.H., *Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués*, PhD. thesis, 1995, Paris XI - Orsay.
- [10] Leitner, H., et al., *Analysis of the precipitation behaviour in a high-speed steel by means of small-angle neutron scattering*, *Materials Science and Engineering A*, 2005. **398**(1-2): p. 323-331.
- [11] Menand, A., et al., *Techniques de l'ingénieur*, 1995, p. 902-1/7.
- [12] Lévêque, R., *Traitements thermiques dans la masse des aciers à outils*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2002.
- [13] Levêque, R., *Aciers à outils - Composition chimique et structure*, *Techniques de l'Ingénieur*. 2003.
- [14] Bhadeshia, H.K.D.H., *Bainite in steels*. 2 ed. 2001, Cambridge: Institute of Materials.
- [15] Murry, G., *La microstructure des aciers et des fontes*, *Techniques de l'Ingénieur*. 1998.
- [16] Krzanowski, J.E., *Electron microscopy observations of precipitation during tempering of VASCO X-2M steel and its relation to impact toughness*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1986. **62**: p. 273-280.
- [17] Dobrzanski, L.A., et al., *Effect of thermal treatment on structure of newly developed 47CrMoWVTiCeZr16-26-8 hot-work tool steel*, *Journal of Materials Processing*

- Technology, Achievements in Mechanical and Materials Engineering Conference, 2004. **157-158**: p. 472-484.
- [18] Sonderegger, B., et al. *Characterization and simulation of precipitation kinetics during heat treatment of the hot-work tool steel X38CrMoV5-3*, 7th International Tooling Conference. 2006, Torino.
- [19] Gümpel, P., et al., *Carbidausscheidungen in warmarbeitsstählen*, Arch Eisenhüttenwes, 1984. **55**: p. 493-498.
- [20] Beech, J., et al., *M_7C_3 to $M_{23}C_6$ transformation in chromium alloys*, Journal of The Iron and Steel Institute, 1970: p. 3379-3286.
- [21] Fischmeister, H.F., et al., H.O, *An atom probe study of secondary hardening in high speed steel*, Acta Metallurgica, 1988. **36**(4): p. 817-825.
- [22] Rong, W., et al., *The role of alloy composition in the precipitation behaviour of high speed steel*, Acta Metallurgica et Materialia, 1992. **40**(7): p. 1727-1738.
- [23] Liu, Z.K., et al., *An experimental study and theoretical study of cementite dissolution in a Fe-Cr-C alloy*, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1991. **22A** (August): p. 1745-1752.
- [24] Caballero, F.G., et al., *Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel*, Acta Materialia, 2007.
- [25] Shtansky, D.V., et al., Y., *Decomposition of martensite by discontinuous-like precipitation reaction in an Fe-17Cr-0.5C alloy*, Acta Materialia, 2000. **48**(4): p. 969-983.
- [26] Thomson, R.C., et al., *Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr- and Mo-containing low alloy steels*, Acta Materialia, 1998. **46**(6): p. 2203-2213.
- [27] Hojerslev, C., *Tool steels*. 2001, Riso National Laboratory: Roskilde.
- [28] Janovec, J., et al., *Evolution of secondary phases in Cr-V low-alloy steels during aging*, Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. **35A**: p. 751-759.
- [29] Chandhok, V.K., et al., *Effect of cobalt on carbon activity and diffusivity in steel*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1962. **224** (August): p. 858-864.
- [30] Vodarek, V., et al., *Effect of Nickel on the Precipitation Processes in 12CrMoV Steels During Creep at 550°C*, Scripta Materialia, 1997. **38**(1): p. 101-106.
- [31] Yin, Y.F., et al., *Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels*, Materials Science and Engineering A, 2003. **344**(1-2): p. 92-102.
- [32] Zajac, G., et al., *The kinetics of phase transformations during tempering in structural steels with nickel*, Journal of Materials Processing Technology, AMPT/AMME05, 2005. **162-163**: p. 442-446.
- [33] Vyrostkova, A., et al., *Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K. Part I: Experimental measurements*, Acta Materialia, 1998. **46**(1): p. 31-38.
- [34] Kuo, K., *Carbides in chromium, molybdenum, and tungsten steels*. Journal of The Iron and Steel Institute, 1943: p. 363-375.
- [35] Nutting, J., *The physical metallurgy of alloy steels*. Journal of The Iron and Steel Institute, 1969: p. 872-892.
- [36] Ghosh, G., et al., *Precipitation of paraequilibrium cementite: Experiments, and thermodynamic and kinetic modeling*, Acta Materialia, 2002. **50**(8): p. 2099-2119.
- [37] Berkowitz, A.E., et al., *Magnetism and Metallurgy*, 1969, New York.
- [38] Dobrzanski, L.A., et al., *Comparison of the thermal fatigue resistance and structure of the 47CrMoWVTiCeZr16-26-8 hot-work tool steel with X40CrMoV5-1 type one*, Journal of Materials Processing Technology, 2001. **113**(1-3): p. 527-538.

- [39] Kalish, D., et al., *Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite*, Materials Science and Engineering, 1970. **6**(3): p. 156-166.
- [40] Caballero, F.G., et al., *Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel*, Acta Materialia, 2007. **55**(1): p. 381-390.
- [41] Cochardt, A.W., et al., *Interaction between dislocations and interstitial atoms in body-centered cubic metals*, Acta Metallurgica, 1955. **3**(6): p. 533-537.
- [42] Kozeschnik, E., et al., *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: II: Numerical solution and application*, Materials Science and Engineering A, 2004. **385**(1-2): p. 157-165.
- [43] Kwon, H., et al., *Effect of alloying additions on secondary hardening behavior of Mo-containing steels*, Metallurgical and Materials Transactions A, 1997. **28A**: p. 621-627.
- [44] Béranger, B., et al., *Le livre de l'acier, technique de documentation*, ed. Lavoisier, 1994.
- [45] Thomas, B., et al., *Durcissement des aciers, Rôle de la microstructure*, Techniques de l'Ingénieur, 2002.
- [46] Quesnel, D.J., et al., *Solution softening and hardening in the Iron-Carbon system*, Materials Science and Engineering, 1975. **18**(2): p. 199-208.
- [47] Baus, A., et al., *Etude par la mécanique de la rupture de la ténacité de la fissuration par fatigue et de la fissuration par corrosion sous contrainte d'aciers à très haute résistance*, Revue de métallurgie, 1975. p. 891-905.
- [48] Janovec, J., et al., *The influence of tempering conditions on microstructure and carbide formation in 0.3C-1.1Mn-0.3Mo-0.2Cr steel*, Canadian Metallurgical Quarterly, 1994. **33**(3): p. 227-232.
- [49] Pesicka, J., et al., *The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels*, Acta Materialia, 2003. **51**(16): p. 4847-4862.
- [50] Daigne, J., et al., *The influence of lath boundaries and carbide distribution on the yield strength of 0.4% C tempered martensitic steels*, Materials Science and Engineering, 1982. **56**(1): p. 1-10.
- [51] Ustinovshchikov, Y.I., et al., *Mechanism of formation of special carbides in steels alloyed with chromium, molybdenum or vanadium*, Fizika Metallov i Metallovedenie, 1976. **41**(1): p. 99-111.
- [52] Yan, F., et al., *An investigation of secondary carbides in the spray-formed high alloyed Vanadis 4 steel during tempering*, Materials Characterization. **In Press, Corrected Proof**.
- [53] Irvine, K.J., et al., *The physical metallurgy of 12% chromium steels*, Journal of The Iron and Steel Institute, 1960: p. 386-405.
- [54] Liu, H., et al., *First-principles study on the mechanical properties of vanadium carbides VC and V₄C₃*, Materials Letters, 2008. **62**(17-18): p. 3084-3086.
- [55] Thomson, R.C., et al., *The partitioning of substitutional solute elements during the tempering of martensite in Cr and Mo containing steels*, Applied Surface Science, Proceedings of the 41st International Field Emission Symposium, 1995. **87-88**: p. 185-193.
- [56] Ghosh, G., et al., *An analytical electron microscopy study of paraequilibrium cementite precipitation in ultra-high-strength steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. **30A**: p. 501-512.
- [57] Homolova, V., et al., *Experimental and thermodynamic studies of phase transformations in Cr-V low alloy steels*, Materials Science and Engineering A, 2002. **335**(1-2): p. 290-297.
- [58] Lee, K.B., et al., *Effects of alloying additions and austenitizing treatments on secondary hardening and fracture behavior for martensitic steels containing both Mo and W*, Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**: p. 1659-1670.

- [59] Volmer, M., et al., *Z. Phys. Chem*, 1926, **119**: p. 277-301.
- [60] Becker, R., et al., *The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel, Precipitation processes in steel*, 1959, Iron and Steel Institute special report: London. p. 1-22.
- [61] Fujita, N., *Modelling carbide precipitation in alloy steels, Ph.D. thesis*, 2000, Cambridge.
- [62] Kozeschnik, E., et al., *On the role of chemical composition in multi-component solid-state nucleation*, Solid-to-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials 2005, 2005. **Proceedings**: p. 301-310.
- [63] Yamasaki, S., *Modelling precipitation of carbides in martensitic steels, Ph. D. thesis*, 2004, Cambridge.
- [64] Zener, C., *Journal of Applied Physics*, 1949. **20**: p. 950-953.
- [65] Wagner, C., *Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen*, Zeitschrift Elektrochemie, 1961. **65**: p. 581-591.
- [66] Lifshitz, I.M., et al., *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961. **19**(1-2): p. 35-50.
- [67] Johnson, W.A., et al., *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1939. **135**: p. 416-458.
- [68] Avrami, M., *Kinetics of phase change*. *Journal of Chemical Physics*, 1939. **7**: p. 1103-1112.
- [69] Robson, J.D., et al., *Modelling precipitation sequences in power plant steels, Part 1-Kinetic theory*, *Materials Science and Technology*, 1997. **13**(8): p. 631-639.
- [70] Robson, J.D., et al., *Modelling precipitation sequences in power plant steels. Part 2-Application of kinetic theory*, *Materials Science and Technology*, 1997. **13**(8): p. 640-644.
- [71] Kampmann, R., et al., *Decomposition of alloys: the early stages*, *Acta Scripta Materialia series*, 1984: p. 91-103.
- [72] Robson, J.D., *Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation*, *Acta Materialia*, 2004. **52**(15): p. 4669-4676.
- [73] Deschamps, A., et al., *Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress*, *Acta Materialia*, 1998. **47**(1): p. 293-305.
- [74] Maugis, P., et al., *Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model*, *Acta Materialia*, 2005. **53**(12): p. 3359-3367.
- [75] Andersson, J.O., et al., *ThermoCalc & DICTRA, computational tools for materials science*, *Calphad*, 2002. **26**(2): p. 273-312.
- [76] Ågren, J., et al., *Computer simulations of cementite dissolution in austenite*, *Materials Science and Engineering*, 1984. **64**(1): p. 95-103.
- [77] Schneider, A., et al., *Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels*, *Acta Materialia*, 2005. **53**(2): p. 519-531.
- [78] Gendt, D., *Cinétique de précipitation de carbure de niobium dans la ferrite*, *PhD. thesis*, Paris XI - Orsay.
- [79] Wen, Y.H., et al., *Phase-field modeling of bimodal particle size distributions during continuous cooling*, *Acta Materialia*, 2003. **51**(4): p. 1123-1132.
- [80] Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*, *Physical Review*, 1931. **37**(4): p. 405-426.
- [81] Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II*. *Physical Review*, 1931. **38**(12): p. 2265-2279.
- [82] Kozeschnik, E., *Lecture notes, MatCalc Course*, 2006: Graz.

- [83] Kozeschnik, E., et al., *Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems*, Calphad, 2004. **28**(4): p. 379-382.
- [84] Svoboda, J., et al., *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: I: Theory*, Materials Science and Engineering A, 2004. **385**(1-2): p. 166-174.
- [85] Bjarbo, A., et al., *Complex carbide growth, dissolution, and coarsening in a modified 12Pct chromium steel - an experimental and theoretical study*, Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**: p. 19-27.
- [86] Desalos, Y., *Introduction aux traitements thermiques des métaux et des alliages*, Techniques de l'Ingénieur, 2003.
- [87] Ungar, T., et al., *Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis : principles and practical application to cubic and hexagonal crystals*, Journal of Applied Crystallography, 2001. **34**: p. 1-11.
- [88] Ungar, T., *Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening*, Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 777-781.
- [89] Rajek, H.J., et al., *Simulation of precipitation in a complex 9-12% Cr steel for modern steam power plants*, Iron and Steel Society and The Minerals, Metals and Materials Society, 2003.
- [90] Honeycombe, R.W.K., *Steels - Microstructure and Properties*, Metallurgy and Materials Science Series, 1981, London: Edward Arnold.
- [91] Hillert, M., et al., *On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium*, Scripta Materialia, 2004. **50**(5): p. 697-699.
- [92] Babu, S.S., *APFIM studies on martensite tempering of Fe-C-Si-Mn low alloy steel*, Applied Surface Science, 1993: p. 321-327.
- [93] Thomson, R.C., et al., *An atom probe study of cementite precipitation in autotempered martensite in an Fe-Mn-C alloy*. Applied Surface Science, Proceedings of the 42nd International Field Emission Symposium, 1996. **94-95**: p. 313-319.
- [94] Miyamoto, G., et al., *Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe-0.6 mass% C martensite*, Acta Materialia, 2007. **55**(15): p. 5027-5038.
- [95] Kozeschnik, E., *A numerical model for evaluation of unconstrained and compositionally constrained thermodynamic equilibria*, Calphad, 2000. **24**(3): p. 245-252.
- [96] Kozeschnik, E., et al. *Influence of silicon on cementite precipitation in steels*, Materials Science and Technology, 2008. **24**: p. 343-347.
- [97] Kozeschnik, E., et al., *On the potential for improving equilibrium thermodynamic databases with kinetic simulations*, Journal of Equilibria and Diffusion, 2007. **28**: p. 64-71.
- [98] Kozeschnik, E., et al., *Shape factors in modeling of precipitation*, Materials Science and Engineering: A, 2006. **441**(1-2): p. 68-72.
- [99] Wang, Y., *Etude et modélisation de l'effet du revenu sur les évolutions des microstructures, du comportement thermomécanique et des contraintes résiduelles de trempe*, PhD. thesis, 2006, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy.
- [100] Yamasaki, S., et al., *Modelling and characterisation of V_4C_3 precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-C-V martensitic steel*, Materials Science and Technology, 2003. **19**(October): p. 1335-1343.
- [101] Becker, B., Ann. Phys., 1938. **32**: p. 128-140.
- [102] Rajek, H.J., *Computer simulation of precipitation kinetics in solid metals and application to the complex power plant steel CB8*, PhD. thesis, 2005, Graz University of Technology.

- [103] Sonderegger, B., et al., *Computational analysis of the precipitation kinetics in a complex tool steel*, International Journal of Materials Research, 2008. **99**: p. 410-415.
- [104] Robson, J.D., et al., *Kinetics of precipitation in power plant steels*, Calphad, 1996. **20**(4): p. 447-460.
- [105] Sonderegger, B., et al., *A comprehensive treatment of precipitation kinetics in complex materials*, Solid-to-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials 2005, 2005. **2**: p. 811-816.
- [106] Yamasaki, S., et al., *Modelling and characterisation of M_7C_3 precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-Mo-C martensitic steel*, Materials Science and Technology, 2003. **19** (June): p. 723-731.
- [107] Garrison Jr, W.M., et al., *An evaluation of an ultra-high strength steel strengthened by alloy carbide and intermetallic precipitates*, Transactions of the Indian Institute of Metals, 1996. **49**: p. 151-162.
- [108] Gojic, M., et al., *The effect of tempering temperature on mechanical properties and microstructure of low alloy Cr and CrMo steel*, Journal of materials Science, 1998. **33**: p. 395-403.

ANNEXES

Annexe A - Exemple de courbes brutes de DNPA

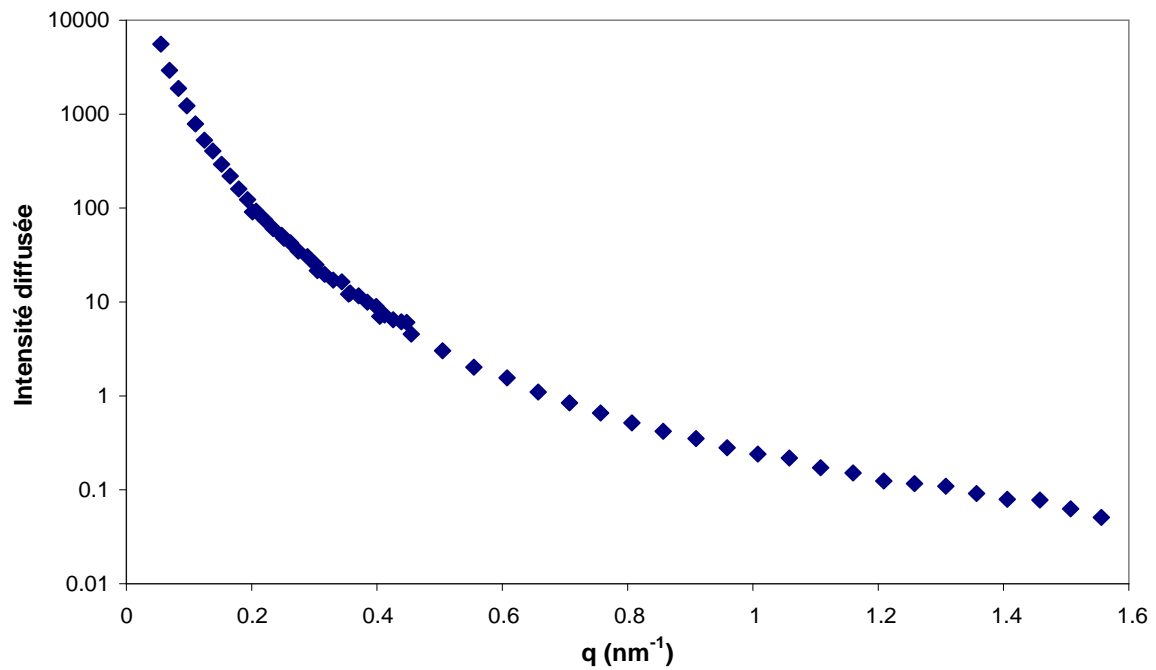


Fig. A.1 : Intensité diffusée non corrigée en fonction du vecteur d'onde q pour la nuance X38CrMoV5 à l'état trempé.

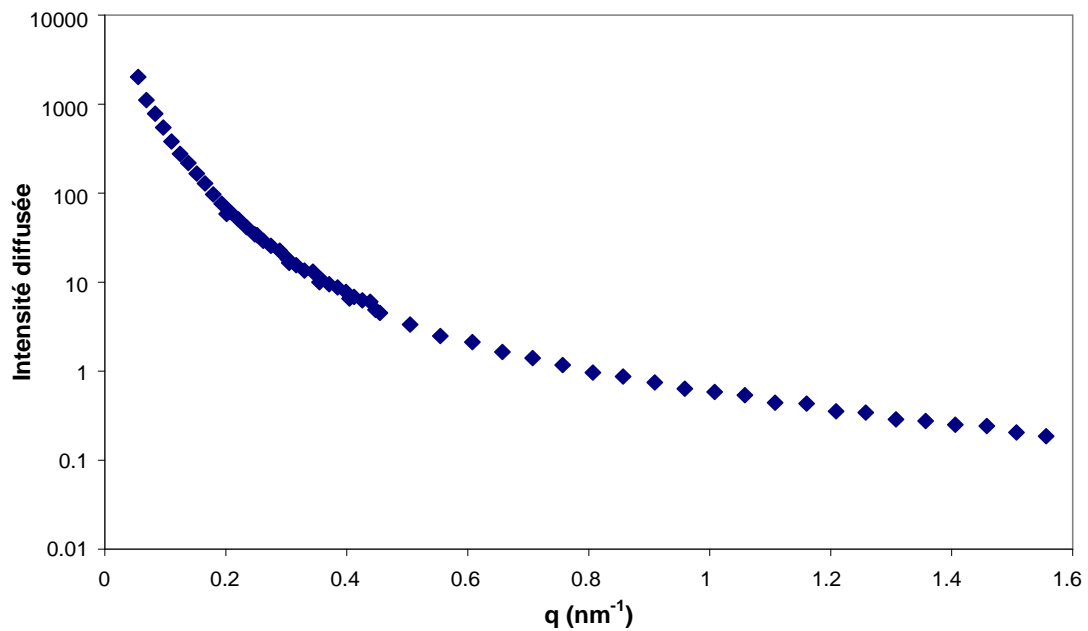


Fig. A.2 : Intensité diffusée non corrigée en fonction du vecteur d'onde q pour la nuance X38CrMoV5 à l'état revenu à 550°C.

Annexe B - Gestion des sites de germination dans MatCalc

Cette description du calcul du nombre de sites de germination dans MatCalc est issue de la thèse de J.Rajek [89]. Pour estimer le nombre correct de sites de germination, il faut tout d'abord trouver une forme géométrique de taille variable capable de remplir le volume sans aucun vide. Il existe des corps solides qui satisfont cette condition comme, les cuboïdes, les rhomboïdes, les octaèdres tronqués, et les "cubes-octaèdres" (tetrakaidecahedron en anglais) un polyèdre composé de 14 faces (6 quadrilatères et 8 hexagones). Ce dernier est illustré figure B.1. Ce polyèdre remplit l'espace avec un minimum de perte en volume et une surface minimale. Ce corps permet de décrire correctement les microstructures austénitique et ferrito-martensitique. De plus, il peut être rétréci ou étiré pour simuler la structure de lattes martensitiques.

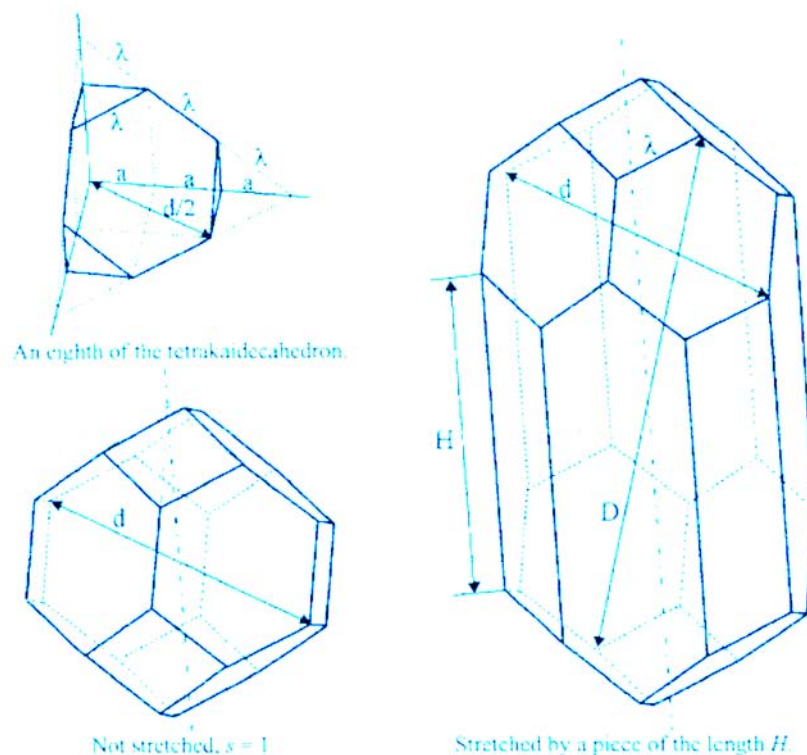


FIG. B.1: Dessin du "cube-octaèdre" utilisé dans MatCalc pour calculer le nombre de sites de germination. Construction du polyèdre, version originale et version étirée [84].

Les segments a et λ sur la figure B.1 sont calculés de la manière suivante :

$$\lambda = \frac{d}{\sqrt{10}} , \quad \lambda = \sqrt{2} , \quad a = \frac{d}{\sqrt{20}} \quad (\text{B.1})$$

Il est utile de définir le rapport de deux diamètres si le corps doit être étiré pour simuler une microstructure martensitique par exemple. Ce rapport s doit être défini de façon à être comparable avec les données expérimentales :

$$s = D/d$$

En étirant le "cube-octaèdre" avec un prisme, la valeur H peut être calculée avec :

$$H = \left[\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \frac{d^2}{20}} - \frac{d}{\sqrt{5}} \right] .2 \quad (\text{B.2})$$

Le système simulé dans MatCalc a une taille de 1 m³ et consiste en un vaste nombre de ces polyèdres. Le nombre de sites de germination est calculé suivant les équations (B.3) à (B.6). Le corps considéré est complètement entouré par d'autres "cube-octaèdres". L'erreur introduite par la non prise en compte des sites de germination sur la surface du cube de 1 m³ (6 m²) est négligeable. Soit L la longueur totale de toutes les arêtes dans le volume simulé :

$$L = 40\lambda + 8H , \quad L = \frac{1}{3}L \quad (\text{B.3})$$

La surface d'un corps isolé est \bar{A} , et A est celle d'un corps dans un composite.

$$\bar{A} = 6(1 + 2\sqrt{3})\lambda^2 + 2\lambda(2H + \lambda) , \quad A = \frac{1}{2}\bar{A} \quad (\text{B.4})$$

Le volume d'un corps est calculé par :

$$\bar{V} = V = 8\sqrt{2}\lambda^3 + 6\lambda^2 H \quad (\text{B.5})$$

Chaque corps est entouré par 4 voisins, donc le nombre de coins est réduit à 6.

$$\bar{C} = 24 , \quad C = 6 \quad (\text{B.6})$$

Pour calculer le nombre de germes pour chaque site (joints de grains, dislocations etc. . .), le nombre total de corps qui remplissent le volume de 1 m³ doit être connu.

$$n = \frac{1 \text{ m}^3}{V} \quad (\text{B.7})$$

Les différents types de sites de nucléation utilisés dans MatCalc sont définis comme suit :

- 2 dimensions,
- joints de grains (plans adjacents des grains) notés : g
- sous joints de grains (plans adjacents des sous-grains) notés : s
- autres précipités ou inclusions
- 1 dimension
- atomes sur la ligne de dislocation notés : d
- arêtes des joints de grains (arête de contact entre 3 grains) notés : e
- 0 dimension
- coins des grains (point de contact entre 4 grains) notés : c
- atomes de la solution solide notés : b

En général chaque atome de substitution dans la solution solide peut être un site de nucléation. Donc il est nécessaire de connaître le nombre d'atomes par maille dans le système.

$$a_{\text{ferrite}} = \sqrt[3]{\frac{a_{0,\text{ferrite}}^3}{2}}, \quad a_{\text{austénite}} = \sqrt[3]{\frac{a_{0,\text{austénite}}^3}{4}} \quad (\text{B.8})$$

Soit j représentant la ferrite ou l'austénite, on définit la surface unitaire et le volume unitaire suivants :

$$\begin{aligned} A_j &= a_j^2 \\ V_j &= a_j^3 \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Le nombre total nb d'atomes de substitution dans la solution solide est donc :

$$n_b = \frac{V}{V_j} n \quad (\text{B.10})$$

Les mêmes considérations conduisent aux nombre d'atomes sur la surface n_g , sur les arêtes n_e et dans les coins n_c du "cube-octaèdre".

$$\begin{aligned} n_g &= \frac{A}{A_j} n \\ n_e &= \frac{L}{a_j} n \\ n_c &= C.n \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Le nombre d'atomes le long des dislocations est calculé comme suit :

$$n_d = \frac{\rho}{a_j} \quad (\text{B.12})$$

Où ρ représente la densité de dislocations en m^{-2} .

Le tableau B.1 regroupe les différentes valeurs décrites ci-dessus pour la ferrite (martensite) et l'austénite utilisées dans les simulations du chapitre III. L'austénite est définie avec une densité de dislocations $\rho = 10^{11} \text{ m}^{-2}$ et une taille de grains de $10 \mu\text{m}$. La ferrite qui représente la martensite est définie avec une densité de dislocations $\rho = 10^{14} \text{ m}^{-2}$, une taille de grains de $10 \mu\text{m}$, une taille de lattes (sous-grains) de $2 \mu\text{m}$ avec un taux d'élancement $s = 10$.

Sites de germination (m^{-3})	Ferrite (martensite) $a_0 = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ $a_{\text{ferr}} = 2,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	Austénite $a_0 = 3,515 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ $a_{\text{aust}} = 2,214 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	
Solution solide (b)	$8,48 \cdot 10^{28}$	$9,21 \cdot 10^{28}$	Système total
Ligne de dislocations (d)	$4,4 \cdot 10^{23}$	$4,4 \cdot 10^{20}$	Système total
joints de grains (g)	$2 \cdot 10^{24}$	$7,8 \cdot 10^{24}$	grain austénitique
Sous joints de grains (s)	$1,4 \cdot 10^{25}$	-	lattes de martensite

TAB. B.1: Nombre de sites de germination en fonction du domaine de précipitation. Tableau adapté de la référence [84].

La figure B.2 représente la schématisation d'un grain austénitique primaire avec trois lattes de martensites. L'orientation n'est pas fondamentale, ne sont pris en compte ici que le nombre de sites de germination.

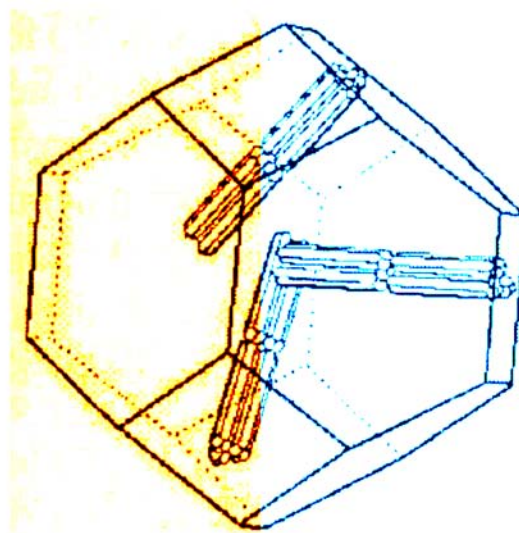


FIG. B.2: Représentation d'un grain austénitique avec des lattes de martensites [84].

Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation des carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés

Les aciers martensitiques revenus à 5% de chrome, principalement utilisés pour les outillages de forge et de fonderie sous pression présentent des durées de vie limitées en raison des sollicitations thermomécaniques sévères en service. La tenue en service à haute température est directement liée à la stabilité des carbures alliés de taille nanométrique qui se forment au-delà de 450°C au cours du revenu. L'étude vise à caractériser les carbures alliés dès les premiers stades du revenu et de déterminer de quelle façon la séquence de précipitation est modifiée. En ce sens, des éléments carburigènes (V, Mo) ou influençant la précipitation (Ni, Co) ont été ajoutés pour modifier la précipitation d'un acier de référence à 5% de chrome notamment à des températures voisines du pic de durcissement secondaire.

La caractérisation des carbures formés au cours du traitement thermique a été effectuée à l'aide de techniques de pointe complémentaires telles que la microscopie en transmission, la diffraction des rayons X, la diffusion de neutrons aux petits angles et la sonde atomique tomographique. Ces techniques ont permis d'accéder aux paramètres pertinents de la microstructure que sont la distribution de taille, la chimie et la fraction volumique des carbures alliés. La dissolution des carbures de fer de type M_3C est responsable de la précipitation des carbures de chrome de type M_7C_3 au cours du revenu. L'ajout de nickel, molybdène ou vanadium favorise la précipitation des carbures alliés au pic de durcissement secondaire.

Afin de pouvoir systématiser les études sur la compréhension des mécanismes de la précipitation et de l'influence des éléments d'alliages sur ces mécanismes, il est nécessaire d'utiliser des outils de modélisation, permettant ainsi de connaître les séquences de précipitation. La simulation thermocinétique a été réalisée à l'aide du logiciel MatCalc développé à l'université de Graz (Autriche). Une étude de sensibilité des paramètres d'entrées du modèle a été réalisée afin de mettre en évidence les paramètres qui peuvent être déterminés expérimentalement avec suffisamment de précision (tailles de grains et de lattes) et les paramètres ajustables qu'il est difficile de mesurer expérimentalement (densité de dislocations et énergies d'interface carbure/matrice). La séquence de précipitation au cours du traitement thermique d'aciers à 5% de chrome a été simulée avec des écarts entre les fractions volumiques expérimentales et simulées n'excédant pas un facteur 2.

Mots clés : Aciers martensitiques, Traitements thermiques, Carbures nanométriques, Modélisation thermocinétique de la précipitation.

Characterization and modelling of the sequence of precipitation of carbides during the heat treatment of alloy martensitic steels

Martensitic steels containing 5% chromium, mainly used for forging and high-pressure die casting tools show limited lifetime due to severe thermo-mechanical working conditions. The resistance to stress at high temperatures is directly related to the stability of nanometer sized alloyed carbides which are formed beyond 450°C during tempering. The study aims to characterize alloyed carbides in the early stages of tempering and determine how the sequence of precipitation is changed. In that way, carbides forming elements (V, Mo) as well as influencing the precipitation (Ni, Co) were added to change the precipitation of a low-silicon AISI H11 steel previously studied, especially at temperatures near the peak hardness.

The characterization of carbides formed during the heat treatment was carried out using complementary techniques such as transmission electronic microscopy, X-rays diffraction, small angles neutron scattering and atom probe. These techniques have allowed access to relevant parameters of microstructure, which are distribution size, chemistry, and volume fraction of alloyed carbides. The dissolution of iron carbide M_3C type is responsible for the precipitation of chromium carbides M_7C_3 type during tempering. The addition of nickel, molybdenum and vanadium promotes the precipitation of alloyed carbides at the peak hardness.

In order to systematize the studies on understanding the mechanisms of precipitation and the influence of alloying elements on these mechanisms, it is necessary to use modelling tools, thus know the sequence of precipitation. Kinetics simulations were carried out using MatCalc software developed at the University of Graz (Austria). The influence of input parameters of the model was studied in order to show the parameters that can be determined experimentally with sufficient accuracy (grain and subgrain size) and adjustable parameters that are difficult to measure experimentally (dislocations density and interfacial energy). The sequence of precipitation during the heat treatment of steels containing 5% chromium was simulated with differences between the volume fraction experimental and simulated a factor not exceeding 2.

Keywords : Martensitic steels, Heat treatments, Nanometer sized carbides, Precipitation kinetics modelling.